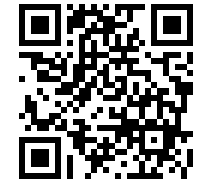
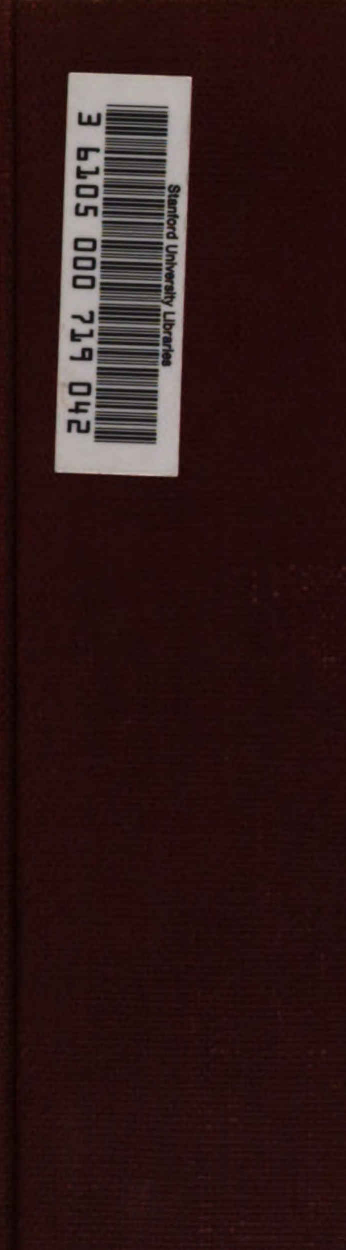
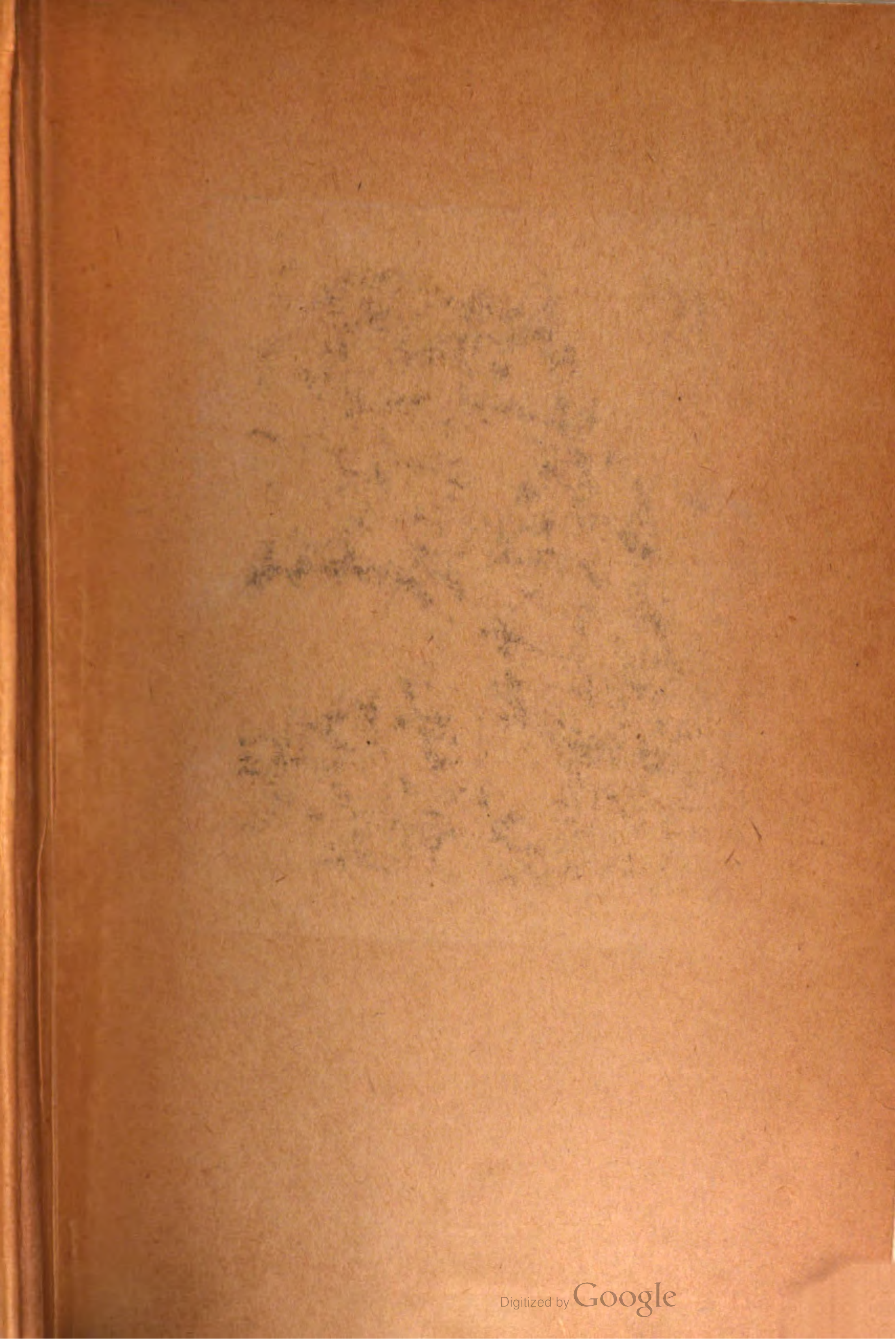


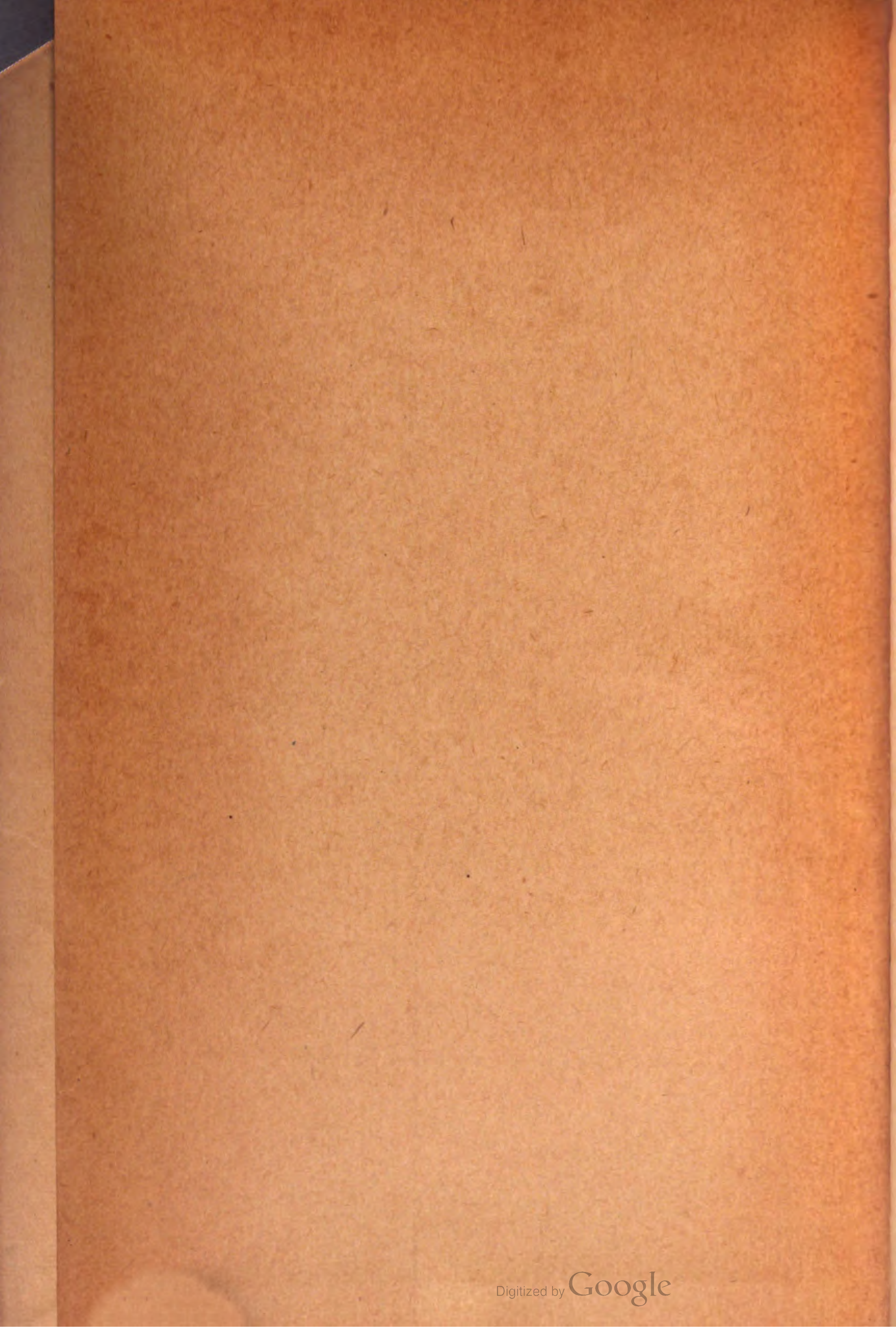











Digitized by Google

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

**KARL SCHEEL**

SIEBENUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 214 Textfiguren

(Mai — Juli 1926)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1926







# Inhalt.

## Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 22. Mai 1926.



## Drittes Heft.

Abgeschlossen am 31. Mai 1926.

---

## Viertes und fünftes Heft.

Abgeschlossen am 5. Juni 1926.

## Sechstes Heft.

Abgeschlossen am 10. Juni 1926.



## Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 16. Juni 1926.

## Neuntes Heft.

Abgeschlossen am 21. Juni 1926.



---

## Zehntes und elftes Heft.

Abgeschlossen am 5. Juli 1926.

## Zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 10. Juli 1926.

# Über den Zeemaneffekt und die Struktur des Bogenspektrums von Ruthenium[1]).

Von **L. A. Sommer** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1926.)

Von etwa 3400 gemessenen Bogen- und Funkenlinien des Ru-Spektrums werden nach Vorarbeiten von Paulson etwa 1000 Linien des Bogenspektrums niveaumäßig geordnet und als Kombinationen von 113 Energieniveaus erkannt. Den Niveaus werden $j$-Werte zugeordnet, deren Normierung durch Zeemaneffektmessungen sichergestellt wird. Die Auswahlregel $\Delta j = 0$ oder $\pm 1$ gilt in Strenge. Zeemaneffektmessungen zeigen, daß das Ru-Bogenspektrum ungerade Termvielfachheiten hat: es werden Triplett- und Quintetterme nachgewiesen. Die Bestimmung der $l$-Werte auf Grund des Vergleiches der beobachteten und der nach der Landéschen $g$-Formel berechneten $g$-Werte gelingt nur teilweise. Die Auswahlregeln $\Delta l = 1$ oder 3 bzw. 0 oder 2 werden durch die Termanalyse geprüft und bestätigt. Der Grundterm des Spektrums ist ein verkehrter Quintett-$F$-Term. Vergleich des empirischen und theoretischen Termschemas. Abschätzung der Absolutwerte der Terme; Ionisierungsspannung des Ru-Atoms etwa 7,5 Volt. Aus der Analyse der tieferen Terme des Spektrums, insbesondere $^5F$, $^3F$, $^3F$. werden allgemeinere Schlüsse gezogen über Elektronenanordnungen einer Reihe von Elementen in den ersten Hälften der großen Perioden. Dabei werden Beziehungen aufgestellt zwischen den Grundtermen der Bogen- und ersten Funkenspektra dieser Elemente.

## Experimentelles.

In einer vorläufigen Mitteilung[2]) wurden auf Grund von Zeemaneffektmessungen Bemerkungen über den Bau des Ru-Spektrums (Quintettsystem, Grundterm, magnetisches Moment des Ru-Atoms) gemacht. In dieser Arbeit wird versucht, die Linien des Spektrums nach ihrer niveaumäßigen Zusammengehörigkeit zu ordnen, die Niveaus (Energiestufen des Atoms) mit Hilfe von Zeemaneffektbeobachtungen durch Quantenzahlen zu charakterisieren und die tieferen Terme auf bestimmte, durch Quantenzahlen gekennzeichnete Elektronenanordnungen im Atom zurückzuführen.

Der Möglichkeit einer eingehenderen Untersuchung des Spektrums kamen meine Bestrebungen zugute, eine in allen Teilen möglichst einwandfrei arbeitende Apparatur für Zeemaneffektmessungen aufzubauen.

---

[1]) Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikal. Gesellschaft am 15. Februar 1926 in Braunschweig.

[2]) L. A. Sommer, Naturwiss. **13**, 840, 1925.

Die Messungen wurden mit der großen Gitteraufstellung[1]) des hiesigen Instituts ausgeführt. Sie ist die von Runge und Paschen gegebene und in ihren Abhandlungen[2]) beschriebene feste Aufstellung des Konkavgitters, die in bekannter Weise photographisch auf das sorgfältigste justiert wurde. Nach Vorversuchen wurden für die endgültigen Aufnahmen die folgenden Versuchsbedingungen gewählt:

1. Als Lichtquelle diente eine Vakuumbogenlampe mit Wolframzündstift als Abreißkathode, die im hiesigen Institut gebaut und der von Back[3]) verwendeten Lampe nachgebildet ist. — Besondere Sorgfalt mußte darauf verwendet werden, einen im Magnetfeld ruhig stehenden, lichtstarken Rutheniumbogen zu erzeugen. Da das Metall sehr schwer verdampft (Schmelztemperatur nach Landolt-Börnstein oberhalb 1950°), stellten sich Schwierigkeiten ein, die erst nach mancherlei Vorversuchen überwunden wurden. Der Ru-Schwamm, dem zwecks Bestimmung des Magnetfeldes eine Spur Zinkpulver zugesetzt war, wurde unter Luftabschluß im elektrischen Lichtbogen auf Wolfram aufgeschmolzen. Bei einer Stromstärke von 4 bis 5 Amp. entwickelte sich ein Lichtbogen der gewünschten Form, der im wesentlichen das Ru-Spektrum und als Verunreinigung eine größere Zahl Wolframlinien und einige Bandenspektra enthielt. Auch die Zeemaneffekte des Zinks erschienen mit merklicher Intensität, woraus sich das Feld zu 29500 Gauß berechnete mit einem Fehler von $^1/_2$ Proz.

2. Das Magnetfeld lieferte ein wassergekühlter Duboisscher Halbringmagnet großen Formats der Firma Hartmann & Braun, welcher bei einem Interferrikum von 4 mm bei Dauerbelastung maximal ein Feld von 35000 Gauß gibt.

3. Expositionszeit etwa $3^1/_2$ Stunden. Während dieser Zeit wurde der Ru-Belag der W-Elektrode mehrmals erneuert, die Elektrode auf einer zu diesem Zwecke angefertigten Hilfslampe erneut justiert und darauf in die Vakuumlampe eingeführt.

4. Aufnahmen gegen Eisen. Belichtungsdauer 15 Minuten.

Während sich für die erste Durchforschung des Spektrums Zeemaneffektaufnahmen kürzerer Expositionszeit (etwa 2 Stunden) als aus-

---

[1]) Das große Rowlandgitter ist dem Institut aus dem Privatbesitz des Herrn Geh.-Rat Runge freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

[2]) C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Berl. Akad. (Anhang) 1902.

[3]) E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 333, 1923; ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923. E. Back und A. Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien. Berlin, J. Springer, 1925.

reichend erwiesen, schien es für eine eingehendere Untersuchung des Spektrums wünschenswert, möglichst langfristige Aufnahmen zu machen (Belichtungsdauer etwa $3^1/_2$ Stunden, Maximum für annähernde Konstanz der Versuchsbedingungen), um auch die magnetischen Aufspaltungen von Linien geringer Intensität zu gewinnen, welche wegen der niedrigen $j$-Werte ihrer Terme einfache und meistens schon in 1. Gitterordnung meßbare magnetische Zerlegungsbilder haben. (Kurzfristige Aufnahmen gaben nur Linien merklicher Intensität, d. h. solche, die Übergängen höherer innerer Quantenzahlen entsprechen und deshalb im allgemeinen komplizierte Zeemantypen haben.) Auch aus Gründen der Gitteraufstellung, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, war es nötig, vorwiegend in 1. und 2. Gitterordnung zu messen. Dabei stellte sich eine für das außerordentlich linienreiche Spektrum (im Bereich von $\lambda$ 2325 bis $\lambda$ 8868 sind etwa 3400 Linien gemessen) charakteristische Schwierigkeit heraus, daß sich oft magnetische Aufspaltungsbilder überlagern und deshalb zur Messung nicht geeignet sind. Manchmal gelingt es, aus solchen überlagerten Effekten, die natürlich termmäßig nichts miteinander zu tun haben, wenigstens ein Backsches Typenmaß $f$ eindeutig zu ermitteln. Kennt man dazu den Landéschen $g$-Wert des einen Terms der Kombination bereits aus Messungen an anderen Linien, so kann man durch Auflösung einer linearen Gleichung leicht den $g$-Wert des gesuchten Terms ermitteln. Dasselbe Verfahren zur Berechnung der $g$-Werte kann man benutzen, wenn die magnetischen Feinstrukturen nicht vollständig aufgelöst sind. Dann läßt sich in den meisten Fällen das Typenmaß $f$ wenigstens angenähert bestimmen, und man erhält aus $g_x$ und $f$ angenähert den gesuchten Wert $g_y$. (Solche aus Zeemanaufspaltungen anderer Ru-Linien bereits berechneten und bei der neuen Messung als bekannt angenommen $g$-Werte sind in Tabelle 3 mit dem Zeichen * versehen, besonders sicher beobachtete $g$-Werte sind durch fetten Druck hervorgehoben.) Auch die Identifizierung der Zerlegungsbilder stößt zuweilen auf Schwierigkeiten; trotz (teilweise abgeblendeter) Überlagerung des feldfreien Eisenspektrums als Vergleichsspektrum über die Zeemaneffekte des Ru waren die Aufspaltungsbilder den feldfreien Ru-Linien, deren Wellenlängen den Tabellen von Kayser[1]), Meggers[2]) und Exner und Haschek[3]) entnommen wurden, nicht immer eindeutig zuzuordnen.

[1]) H. Kayser, Abh. d. Berl. Akad. 1897.

[2]) W. F. Meggers, Scient. Pap. Bureau of Stand. 1925, Nr. 499.

[3]) F. Exner und E. Haschek, Die Spektren der Elemente bei normalem Druck. Leipzig, Deuticke, 1911.

Es bestand begreiflicherweise weniger Interesse dafür, alle meßbaren Zerlegungsbilder des Spektrums wirklich auszumessen, vielmehr wurden nur solche Bilder ausgewertet, deren feldfreies $\lambda$ energetisch bereits festgestellten Niveaus zugeordnet war, um diese Niveaus quantenmäßig zu deuten.

## Energieniveaus des Ru-Bogenspektrums; Zuordnung der $j$- und $l$-Werte.

Zur Festlegung der Energieniveaus des Spektrums hat Paulson eine wesentliche Vorarbeit geleistet durch eine Zusammenfassung von Linien zu Liniengruppen mit konstanten Wellenzahldifferenzen. Paulson findet zwei Wellenzahlsysteme. Das eine enthält eine ganze Reihe tieferer und mittlerer Energieniveaus[1]), das andere erwies sich im Laufe dieser Untersuchung als irreal[2]). Es gelang, das System der tieferen und mittleren Niveaus wesentlich zu vervollständigen und mit Hilfe einer großen Zahl von Kombinationen eine neue Gruppe hochliegender Niveaus festzulegen. Tabelle 1 zeigt die bisher gefundenen Energiestufen des Ru. Im Spektrum lassen sich drei Niveaugruppen unterscheiden, eine tiefere, eine mittlere und eine höher gelegene Gruppe. Die tiefe Gruppe ist in der ersten Spalte der Tabelle 1 mit kleinen deutschen Buchstaben, die mittlere mit kleinen lateinischen Buchstaben $a$, $b \ldots$, $a'$, $b' \ldots$, $a''$, $b'' \ldots$, die höher liegende Gruppe mit kleinen griechischen Buchstaben bezeichnet. Die an die Bezeichnungen angehängten Indizes bedeuten innere Quantenzahlen $j$. Wo zwei $j$-Werte angegeben sind, sind beide gemäß den vorhandenen Kombinationen möglich. Spalte 2 gibt die $l$-Werte der Terme, soweit sie gedeutet werden konnten[3]). Die beiden nächsten Spalten zeigen die $g$-Werte, und zwar die eine unter „beob." die aus den Zeemantypen bestimmten Werte, die andere unter „ber." die aus der Landéschen $g$-Formel[4]) berechneten Werte. Die fünfte Spalte enthält die Termwerte. Da sie sich nach ihrer absoluten Größe aus der Termanalyse nur angenähert abschätzen lassen (vgl. S. 18), legen wir, wie üblich, dem tiefsten Niveau $^5F_5$ willkürlich den Wert $0\,\mathrm{cm}^{-1}$ bei und beziehen die übrigen Termgrößen auf dieses Normalniveau. Die Zahlen in der vorletzten Spalte sind die Differenzen zwischen

---

[1]) E. Paulson, Phys. ZS. **16**, 81, 1915.

[2]) E. Paulson, ebenda **16**, 352, 1915.

[3]) Zu ihrer Bezeichnung benutzten wir die von Russell und Saunders (Astr. Journ. **61**, 38, 1925) vorgeschlagene Schreibweise.

[4]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

**Tabelle 1. Energieniveaus des Ru-Bogenspektrums.**

| Bezeichnung | Terme | g-Werte beob. | g-Werte ber. | Termwert in $cm^{-1}$ | Differenzen | Aufspaltungen | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mathfrak{a}_5$ | $^5F_5$ | 1,38 | 1,40 | 0,0 | | | | |
| | | | | | 1 190,6 | 1190,6 | | |
| $\mathfrak{b}_4$ | $^5F_4$ | 1,35 | 1,35 | 1 190,6 | | | | |
| | | | | | 900,9 | 900,9 | | |
| $\mathfrak{c}_3$ | $^5F_3$ | 1,24 | 1,25 | 2 091,5 | | | | |
| | | | | | 621,7 | 621,7 | | |
| $\mathfrak{d}_2$ | $^5F_2$ | 1,07 | 1,00 | 2 713,2 | | | | |
| | | | | | 392,3 | 392,3 | | |
| $\mathfrak{e}_1$ | $^5F_1$ | 0? | 0 | 3 105,5 | | | | |
| | | | | | 3 439,4 | | | |
| $\mathfrak{f}_4$ | $^3F_4''$ | 1,26 | 1,25 | 6 544,9 | | | | |
| | | | | | 938,1 | | | |
| $\mathfrak{g}_4$ | $^5\overline{D}_4$ | 1,41 | 1,50 | 7 483,0 | | | | |
| | | | | | 560,6 | 1539,1 | | |
| $\mathfrak{h}_2$ | $^3P_2$ | 1,52 | 1,50 | 8 043,6 | | | | |
| | | | | | 40,4 | | 1092,2 | |
| $\mathfrak{i}_3$ | $^3F_3''$ | 1,18 | 1,08 | 8 084,0 | | | | |
| | | | | | 491,2 | | | |
| $\mathfrak{j}_3$ | $^5\overline{D}_3$ | 1,42 | 1,50 | 8 575,2 | | | | |
| | | | | | 195,5 | 973,4 | | |
| $\mathfrak{k}_3$ | $^5P_3$ | 1,60 | 1,67 | 8 770,7 | | | | |
| | | | | | 286,7 | | | |
| $\mathfrak{l}_2$ | $^3F_2''$? | 1,25 | 0,67 | 9 057,4 | | | | |
| | | | | | 15,2 | | 608,0 | |
| $\mathfrak{m}_1$ | | 1,77 | | 9 072,6 | | | | |
| | | | | | 47,7 | | | |
| $\mathfrak{n}_4$ | $^3F_4'$ | 1,19 | 1,25 | 9 120,3 | | | | |
| | | | | | 62,9 | | | |
| $\mathfrak{o}_2$ | $^5\overline{D}_2$ | 1,07 | 1,00 | 9 183,2 | | | | |
| | | | | | 436,6 | | 436,6 | |
| $\mathfrak{p}_1$ | $^5\overline{D}_1$? | 2,00? | 1,50 | 9 619,8 | | | | 1533,7 |
| | | | | | 1 003,2 | | | |
| $\mathfrak{q}_2$ | $^3P_2$? | 1,41 | 1,50 | 10 623,0 | | | | |
| | | | | | 31,0 | | | |
| $\mathfrak{r}_3$ | $^3F_3'$ | 1,13 | 1,08 | 10 654,0 | | | | |
| | | | | | 792,8 | | | 792,8 |
| $\mathfrak{s}_2$ | $^3F_2'$ | 0,70 | 0,67 | 11 446,8 | | | | |
| | | | | | 305,3 | | | |
| $\mathfrak{t}_0$ | $^3P_0$? | 0 | 0 | 11 752,1 | | | | |
| | | | | | 33,4 | | | |
| $\mathfrak{u}_1$ | | 1,18 | | 11 785,5 | | | | |
| | | | | | 1 030,6 | | | |
| $\mathfrak{v}_4$ | | 0,91? | | 12 816,1 | | | | |
| | | | | | 829,1 | | | |
| $\mathfrak{w}_2$ | $^3D_2$? | 1,20 | 1,17 | 13 645,2 | | | | |
| | | | | | 335,9 | | | |
| $\mathfrak{x}_1$ | $^3P_1$? | 1,43 | 1,50 | 13 981,1 | | | | |
| | | | | | 1 072,5 | | | |
| $\mathfrak{y}_2$ | | | | 15 053,6 | | | | |
| | | | | | 10 410,9 | | | |
| $a_4$ | $D_4$ | | | 25 464,5 | | | | |

| Bezeichnung | Terme | g-Werte beob. | g-Werte ber. | Termwert in $cm^{-1}$ | Differenzen | Aufspaltungen |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $a_4$ | $D_4$ | | | 25 464,5 | | |
| | | | | | 571,1 | |
| $b_3$ | | | | 26 035,6 | | |
| | | | | | 277,3 | |
| $c_4$ | $^5D_4$ | 1,48 | 1,50 | 26 312,9 | | |
| | | | | | 503,4 | |
| $d_5$ | $^5\overline{F}_5$ | 1,38 | 1,40 | 26 816,3 | | 1193,8 |
| | | | | | 690,4 | |
| $e_3$ | $^5D_3$ | 1,43 | 1,50 | 27 506,7 | | |
| | | | | | 508,1 | 1198,5 |
| $f_4$ | $^5\overline{F}_4$ | 1,32 | 1,35 | 28 014,8 | | 959,1 |
| | | | | | 451,0 | |
| $g_2$ | $^5D_2$ | 1,32? | 1,50 | 28 465,8 | | |
| | | | | | 29,4 | 875,2 |
| $h_5$ | $^{5,3}G_5$? | 1,22 | 1,27 bzw. 1,20 | 28 495,2 | | |
| | | | | | 76,6 | |
| $\overline{h}_6$ | $^5G_6$ | 1,30 | 1,33 | 28 571,8 | | |
| | | | | | 318,7 | 652,6 |
| $i_3$ | $^5\overline{F}_3$ | 1,24 | 1,25 | 28 890,5 | | |
| | | | | | 227,9 | |
| $j_1$ | $^5D_1$ | ? | 1,50 | 29 118,4 | | 536,8 |
| | | | | | 308,9 | |
| $k_2$ | $^5\overline{F}_2$ | 1,03 | 1,00 | 29 427,3 | | |
| | | | | | 266,2 | 266,2 |
| $l_1$ | $^5\overline{F}_1$ | 0? | 0 | 29 693,5 | | |
| | | | | | 197,4 | |
| $m_4$ | $^5G_4$ | 1,27 | 1,15 | 29 890,9 | | |
| | | | | | 127,3 | |
| $n_2$ | | | | 30 018,2 | | |
| | | | | | 232,1 | |
| $o_4$ | | 1,57 | | 30 250,3 | | |
| | | | | | 29,3 | |
| $p_5$ | $^5G_5$ | 1,26 | 1,27 | 30 279,6 | | |
| | | | | | 68,7 | |
| $q_4$ | | 1,05 | | 30 348,3 | | |
| | | | | | 188,7 | |
| $r_3$ | $^5G_3$ | 0,95 | 0,92 | 30 537,0 | | |
| | | | | | 421,8 | |
| $s_2$ | $^5G_2$ | 0,37 | 0,33 | 30 958,8 | | |
| | | | | | 85,5 | |
| $t_3$ | | 1,19 | | 31 044,3 | | |
| | | | | | 141,7 | |
| $u_2$ | $^5S_2$ | 2,00 | 2,00 | 31 186,0 | | |
| | | | | | 159,6 | |
| $v_4$ | $^3G_4$? | 1,16 | 1,05 | 31 345,6 | | |
| | | | | | 39,0 | |
| $w_3$ | | | | 31 384,6 | | |
| | | | | | 468,3 | |
| $x_3$ | $^3G_3$ | 0,80 | 0,75 | 31 853,0 | | |
| | | | | | 354,8 | |
| $y_2$ | | 1,04 | | 32 207,8 | | |
| | | | | | 135,6 | |
| $z_2$ | | | | 32 343,4 | | |
| | | | | | 48,6 | |
| $a'_3$ | $^3F_3$? | 1,06 | 1,08 | 32 392,0 | | |

| Bezeichnung | Terme | g-Werte beob. | g-Werte ber. | Termwert in $cm^{-1}$ | Differenzen | Bezeichnung | Terme | Termwert in $cm^{-1}$ | Differenzen | Aufspaltungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a'_3$ | $^3F_3$? | 1,06 | 1,08 | 32 392,0 | | $a''_3$ | | 40 235,7 | | |
| | | | | | 780,1 | | | | 41,2 | |
| $b'_2$ | $^3D_2$? | 1,09 | 1,17 | 33 172,1 | | $b''_4$ | | 40 276,9 | | |
| | | | | | 258,6 | | | | 162,7 | |
| $c'_3$ | $^3D_3$? | 1,33 | 1,33 | 33 430,7 | | $c''_4$ | | 40 439,6 | | |
| | | | | | 16,2 | | | | 329,0 | |
| $d'_4$ | | 1,47 | | 33 446,9 | | $f''_3$ | | 40 768,6 | | |
| | | | | | 133,4 | | | | 180,5 | |
| $e'_1$ | $^3D_1$ | 0,54 | 0,50 | 33 580,3 | | $g''_3$ | | 40 949,1 | | |
| | | | | | 148,5 | | | | 234,3 | |
| $f'_2$ | $^5P_2$? | 1,80 | 1,83 | 33 728,8 | | $h''_1$ | | 41 183,4 | | |
| | | | | | 343,8 | | | | 77,1 | |
| $g'_3$ | | 1,39 | | 34 072,6 | | $i''_3$ | | 41 260,5 | | |
| | | | | | 18,6 | | | | 222,6 | |
| $h'_1$ | | 1,49? | | 34 091,2 | | $j''_3$ | | 41 483,1 | | |
| | | | | | 790,6 | | | | 273,4 | |
| $i'_2$ | | 1,81? | | 34 881,8 | | $k''_2$ | | 41 756,6 | | |
| | | | | | 589,3 | | | | 124,7 | |
| $j'_4$ | | 0,91 | | 35 471,1 | | $l''_3$ | | 41 881,3 | | |
| | | | | | 335,4 | | | | 126,3 | |
| $k'_3$ | | 1,20? | | 35 806,5 | | $m''_2$ | | 42 007,6 | | |
| | | | | | 953,8 | | | | 888,1 | |
| $l'_3$ | | | | 36 760,3 | | $\beta_4$[1] | | 42 895,7 | | |
| | | | | | 205,0 | | | | 123,2 | |
| $m'_{1,2}$ | | 1,17? | | 36 965,3 | | $\gamma_4$ | | 43 018,9 | | |
| | | | | | 153,6 | | | | 96,8 | |
| $n'_2$ | | 1,38? | | 37 118,9 | | $\delta_4$ | $^3F^2_4$? | 43 115,7 | | |
| | | | | | 500,6 | | | | 393,8 | |
| $o'_1$ | | | | 37 619,5 | | $n''_2$ | | 43 509,5 | | |
| | | | | | 48,4 | | | | 466,6 | 1060,7 |
| $p'_2$ | | 1,56 | | 37 667,9 | | $o''_3$ | | 43 976,1 | | |
| | | | | | 532,4 | | | | 200,3 | |
| $q'_1$ | | 1,43? | | 38 200,3 | | $\varepsilon_3$ | $^3F^2_3$? | 44 176,4 | | |
| | | | | | 386,9 | | | | 58,6 | |
| $r'_1$ | | 1,43? | | 38 587,2 | | $p''_2$ | | 44 235,0 | | |
| | | | | | 119,3 | | | | 8,8 | 793,8 |
| $s'_3$ | | | | 38 706,5 | | $q''_4$ | | 44 243,8 | | |
| | | | | | 302,2 | | | | 726,4 | |
| $t'_2$ | | | | 39 008,8 | | $\zeta_2$ | $^3F^2_2$? | 44 970,2 | | |
| | | | | | 28,7 | | | | 101,6 | |
| $u'_{3,4}$ | | | | 39 037,5 | | $r''_3$ | | 45 071,8 | | |
| | | | | | 396,4 | | | | 718,8 | |
| $w'_3$ | | | | 39 433,9 | | $t''_2$ | | 45 790,7 | | |
| | | | | | 308,3 | | | | 610,2 | |
| $x'_2$ | | | | 39 742,2 | | $u''_4$ | | 46 400,9 | | |
| | | | | | 174,5 | | | | 506,6 | |
| $y'_1$ | | | | 39 916,7 | | $\eta_5$ | | 46 907,5 | | |
| | | | | | 109,1 | | | | 39,0 | |
| $z'_3$? | | | | 40 025,8 | | $v''_{2,3}$ | | 46 946,5 | | |
| | | | | | 209,9 | | | | 139,4 | |
| $a''_3$ | | | | 40 235,7 | | $\vartheta_5$ | | 47 085,9 | | |

[1]) Die Zählung beginnt aus äußeren Gründen mit $\beta$.

| Bezeichnung | Termwert in $cm^{-1}$ | Differenzen | Bezeichnung | Termwert in $cm^{-1}$ | Differenzen |
|---|---|---|---|---|---|
| $\vartheta_5$ | 47 085,9 | | $\nu_{2,3,4}$ | 49 555,1 | |
| | | 103,6 | | | 1,2 |
| $\iota_{3,4}$ | 47 189,5 | | $\xi_4$ | 49 556,3 | |
| | | 298,6 | | | 202,8 |
| $\varkappa_4$ | 47 488,1 | | $\pi_2$ | 49 759,0 | |
| | | 113,6 | | | 124,0 |
| $\lambda_3$ | 47 601,7 | | $\varrho_{2,3}$ | 49 883,0 | |
| | | 1912,9 | | | 639,2 |
| $\mu_2$ | 49 514,6 | | $\sigma_2$ | 50 522,2 | |
| | | 40,5 | | | 1097,0 |
| $\nu_{2,3,4}$ | 49 555,1 | | $\tau_2$ | 51 619,3 | |

je zwei aufeinanderfolgenden Niveaus. In der letzten Spalte endlich finden sich die Aufspaltungen der bisher gedeuteten Terme.

Die Zuordnung relativer innerer Quantenzahlen $j$ zu den Termen geschah durch Anwendung der Auswahlregel für innere Quantenzahlen $\Delta j = 0$ oder $\pm 1$. Ihre Normierung wurde auf Grund von Zeemaneffektbeobachtungen durchgeführt. Sie wurde zuerst aus den beobachteten

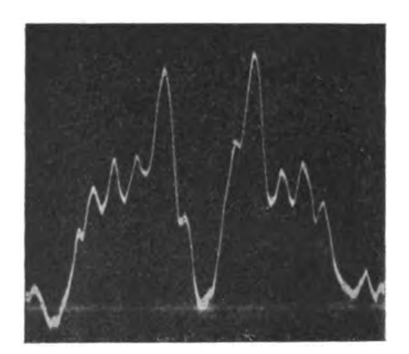


Fig. 1.
Ru; $\lambda$ 4320,045; 1. Ordnung.
$j_x = 2$; $g_x = 1{,}52$;
$j_y = 2$; $g_y = 2{,}00$.
Kombination: ${}^3P_2 - {}^5S_2$

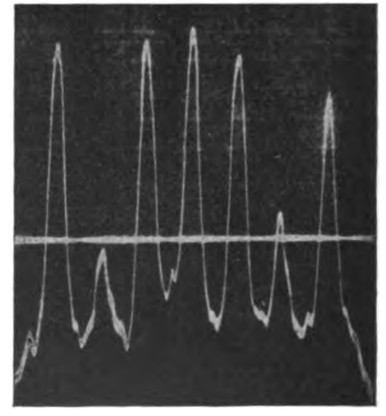


Fig. 2.
Ru; $\lambda$ 4097,965; II. Ordnung.
$j_x = 2$; $g_x = 1{,}07$;
$j_y = 1$; $g_y = 0{,}54$.
Kombination: ${}^5\bar{D}_2 - {}^3D_1$.

$g$-Werten des Grundterms geschlossen[1]). Die Normierung der $j$ ließ sich weiter dadurch sicherstellen, daß sich bei einer Reihe von komplizierteren Zerlegungsbildern die $\pi$- und $\sigma$-Komponenten ohne weiteres abzählen

[1]) L. A. Sommer, l. c.

ließen, z. B. bei $\lambda\lambda$ 4076,900, 4230,470, 4243,228, 4397,956, 4410,207, 4460,209, 4511,20. In Fig. 1 und 2 geben wir als Beispiel die Photometerkurven[1]) zweier Zeemaneffekte. Der Vergrößerungsfaktor zwischen den Abständen der Komponenten in den Originalaufnahmen und den Abständen der Kurvenmaxima beträgt etwa 35[2]). Es gelang ferner, in dieser Normierung der inneren Quantenzahlen ein tiefer gelegenes Niveau mit $j = 0$ aufzufinden (in dieser Arbeit mit $t_0$ bezeichnet), welches im Einklang mit den Auswahlverboten mit allen und nur mit Termen $j = 1$ kombiniert. Mit diesen Argumenten glauben wir die hier vorgeschlagene Normierung der $j$ hinreichend begründet zu haben.

Bisher wurden von etwa 3400 gemessenen Bogen- und Funkenlinien des Ru-Spektrums etwa 1000 Linien des Bogenspektrums niveaumäßig geordnet und als Kombinationen von 113 Energieniveaus erkannt (vgl. Tabellen 8 und 1). Die Zuordnung der $j$-Werte gelang mit befriedigender Vollständigkeit und Eindeutigkeit.

Schwieriger gestaltete sich die Zuordnung der $l$-Werte. Zu ihrer Bestimmung wurden die Intervallregel, die Intensitätsregel und die Zeemaneffekte herangezogen. Diese Hilfsmittel, die bei der Entwirrung des Eisenspektrums[3]) so gute Dienste leisteten, ließen sich bei der Analyse des Ru-Spektrums nicht mit gleichem Erfolge anwenden. Die Intervallregel scheint nur sehr qualitative Gültigkeit zu haben (vgl. Tab. 1), die Intensitätsregel ließ sich nur für die Deutung einiger Grundtermkombinationen erfolgreich anwenden. Einen Überblick über die Intensitäten der Grundtermkombinationen gibt Tabelle 2. Am Kopfe der Tabelle stehen die Niveaus des Grundterms $^5F$. Die Buchstaben „K“ und „E“ in der nächsten Reihe zeigen an, welche Intensitätsangaben von Kayser bzw. Exner und Haschek stammen[4]). Links sind die in dieser Arbeit gewählten Niveaubezeichnungen angemerkt; die Indizes sind die $j$-Werte. In der letzten Spalte folgen die aus diesen Intensitätsangaben erschlossenen $l$-Werte einiger Niveaus. Obwohl diese Angaben nur auf rohen Schätzungen beruhen, ermöglichen sie die Deutung einer Reihe von Termen. Genauere Intensitätsmessungen, etwa im Stile der

---

[1]) Die Göttinger Sternwarte hatte die Freundlichkeit, ihr Kochsches Mikrophotometer zur Verfügung zu stellen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

[2]) Der Querstrich in Fig. 2 rührt von einem Staubteilchen im Spalt der Photometerapparatur her.

[3]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **24**, 510, 1923 und **26**, 1, 1924.

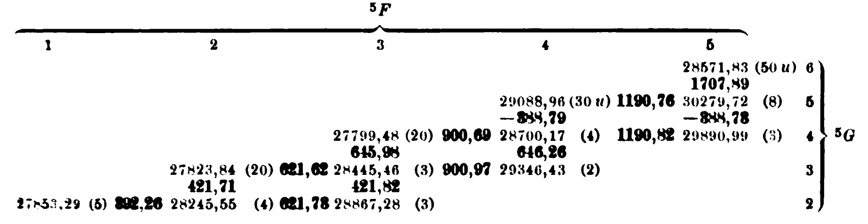
[4]) Da beide Autoren ihre Intensitätsskale anders numerieren, darf man nur Werte unter „K“ bzw. „E“ miteinander vergleichen.

Tabelle 2.

Überblick über die Intensitäten der Grundtermkombinationen.

| Bezeichnung | $^5F_1$ | | $^5F_2$ | | $^5F_3$ | | $^5F_4$ | | $^5F_5$ | | Term |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | K | E | K | E | K | E | K | E | K | E | |
| $a_4$ | | | | | 2 | 2 | 2 | 3 | 6 | 10 | $D_4$ |
| $b_3$ | | | | | | | 4 | 3 | | | |
| $c_4$ | | | | | 2 | 3 | 4 | 5 | 4 *r* | 8+ | $^5D_4$ |
| $d_5$ | | | | | | | 4 | 4 | 5 *r* | 10 *u* | $^5\overline{F}_5$ |
| $e_3$ | | | 4 | 3 | | | 4 | 8+ | | | $D_3$ |
| $f_4$ | | | | | | 3 ? | 4 *r* | 10 *u* | | 1 | $^5\overline{F}_4$ |
| $g_2$ | 4 | 3 | | 3 | 5 | 10+ | | | | | $D_2$ |
| $h_5$ | | | | | | | 7 | 6 | | | |
| $i_3$ | | | 2 | 4 | 7 | 4 | 2 | 2 | | | $\overline{F}_3$ |
| $j_1$ | | 3 | 5 | 10 | | | | | | | $D_1$ |
| $k_2$ | 1 | 3 | 5 | 10 | 2 | 2 | | | | | $\overline{F}_2$ |
| $l_1$ | 4 | 4 | 2 | 2 | | | | | | | $\overline{F}_1$ |
| $m_4$ | | | | | 5 *r* | 20 | 2 | 4 | 4 | 3 | $^5G_4$ |
| $n_2$ | 1 | 1 | | | 0 | 3 | | | | | |
| $o_4$ | | | | | 2 | 3 | 4 | 3 | 2 | 2 | |
| $p_5$ | | | | | | | 5 *r* | 30 *u* | 5 | 8 | $^5G_5$ |
| $q_4$ | | | | | 3 | 5 | 2 | 4 | 6 | 10 | $D_4$ |
| $r_3$ | | | 4 *r* | 20 | 4 | 3 | 2 | 2 | | | $^5G_3$ |
| $s_2$ | 4 | 5 | 2 | 4 | 4 | 3 | | | | | $G_2$ |
| $t_3$ | | | 2 | 5 | 4 | 3 | 2 | 2 | | | |
| $u_2$ | | 1 | | 1 | | 0 | | | | | |
| $v_4$ | | | | | 7 | 20 | 3 | 3 | 2 | | $G_4$ |
| $w_3$ | | | 2 | 2 | 3 | 2 | 4 | 2 | | | |
| $x_3$ | | | 4 | 5 | 6 | 5 | 5 | 5 | | | |
| $y_2$ | 4 | 3 | 4 | 3 | 1 | 1 | | | | | |
| $z_2$ | 2 | 2 | 2 | 2 | 0 | 1 | | | | | |
| $a'_3$ | | | 6 | 8 | 2 | 2 | | 3 | | | $G_3$ |
| $b'_2$ | 4 | 3 | | | 4 | 3 | | | | | |
| $c'_3$ | | | 4 | 3 | 4 | 4 | 4 | 8 | | | |
| $d'_4$ | | | | | 5 | 3 | 5 | 6 | 6 | 5 | |
| $e'_1$ | 2 | 3 | 2 | 2 | | | | | | | |
| $f'_2$ | 3 | 3 | 4 | 5 | 4 | 4 | | | | | |
| $g'_3$ | | | 2 | 2 | 4 | 4 | 3 | 3 | | | $F_3$ |
| $h'_1$ | 5 | 4 | 4 | 5 | 4 | 3 | | | | | |
| $i'_2$ | 2 | 1 | 3 | 3 | 4 | 3 | | | | | |
| $j'_4$ | | | | | 5 | 4 | 6 | 10 | 4 | 3 | $F_4$ |
| $k'_3$ | | | 2 | 3 | 4 | 4 | 2 | 2 | | | $F_3$ |
| $l'_3$ | | | | | 3 | 3 | 3 | 1 | | | |
| $m'_{1,2}$ | 2 | 2 | | | 5 | 3 | | | | | |
| $n'_2$ | 2 | 1 | 3 | 3 | 4 | 3 | | | | | |
| $o'_1$ | 3 | 2 | | 1 | | | | | | | |
| $p'_2$ | | | 4 | 3 | 4 | 1 | | | | | |
| $q'_1$ | 1 | 2 | 3 | 2 | | | | | | | |

King schen Ofenmessungen, dürften die Termenanalyse wesentlich fördern. — Die Intensitäten in den „Diagonalreihen“ der Multipletts sind im allgemeinen erheblich größer als in den Nebenreihen. Als Beispiel dafür bringen wir ein $^5F\ ^5G$-Multiplett:



| $^5F$: | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | $^5G$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | 28571,83 (50 *u*) | 6 |
| | | | | | | | | | **1707,89** | |
| | | | | | | | 29088,96 (30 *u*) | **1190,76** | 30279,72 (8) | 5 |
| | | | | | | | **−888,79** | | **−888,78** | |
| | | | | | 27799,48 (20) | **900,69** | 28700,17 (4) | **1190,82** | 29890,99 (3) | 4 |
| | | | | | **645,98** | | **646,26** | | | |
| | | | 27823,84 (20) | **621,62** | 28445,46 (3) | **900,97** | 29346,43 (2) | | | 3 |
| | | | **421,71** | | **421,82** | | | | | |
| | 27853,29 (5) | **392,26** | 28245,55 (4) | **621,78** | 28867,28 (3) | | | | | 2 |

Intensitäten nach Exner und Haschek; „*u*“ bedeutet „selbstumgehrt“ (bei Kayser „*r*“). Der $G_5$-Term ist partiell verkehrt. $\nu$ 28571,83 ist die stärkste Linie des Spektrums.

Zeemanneffekt:

| $\nu$[1]) | | $g$-Werte beob. | $g$-Werte ber. | Deutung | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| 27853,29 | (5) | $g_x = 0$ | 0 | $^5F_1$ | |
| | | $g_y = 0{,}37$ | 0,33 | $^5G_2$ | |
| 27823,84 | (20) | $g_x = 1{,}00$ | 1,00 | $^5F_2$ | Aus $g_x$ und $f$ ist $g_y$ bestimmt, da die Typen in 3. Ordnung noch nicht meßbar aufgelöst sind. Typen richtig. |
| | | $g_y = 0{,}95$ | 0,92 | $^5G_3$ | |
| 27799,48[2]) | (20) | $g_x = 1{,}25$ | 1,25 | $^5F_3$ | |
| | | $g_y = 1{,}27$ | 1,15 | $^5G_4$ | |
| 29088,96 | (30 *u*) | $g_x = 1{,}35$ | 1,35 | $^5F_4$ | |
| | | $g_y = 1{,}26$ | 1,27 | $^5G_5$ | |
| 28571,83 | (50 *u*) | $g_x = 1{,}30$ | 1,40 | $^5F_5$ | Die Feinstruktur ist in 3. Ordnung noch nicht aufgelöst, daher der Effekt als Triplett gemessen. |
| | | $g_y = 1{,}30$ | 1,33 | $^5G_6$ | |

## Die Zeemaneffektmessungen.

Tabelle 3 zeigt eine Übersicht der gemessenen Zeemaneffekte. Spalte 1 enthält die Wellenlängen in Luft. In der zweiten Spalte stehen die Intensitäten. Dabei bedeuten die Buchstaben „K“, „M“, „E“, daß es sich entweder um die Angaben von Kayser, Meggers oder Exner und Haschek handelt. In der nächsten Spalte findet sich die Bezeichnung der Kombinationen. Sie sind zur besseren Übersicht über die in den

[1]) Die zugehörigen $\lambda$ finden sich in der Tabelle 8.
[2]) Wegen Überlagerung einer anderen Linie (Verunreinigung) schlecht meßbar.

Tabelle 3. Tabelle der Zeemaneffektmessungen.

| λ | Intensität K | Intensität M | Intensität E | Kombination | g-Werte beob. | g-Werte ber. | Term |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3728,170 | 5 *r* | | 10 *u* | $\mathfrak{a}_5-d_5$ | **1,88** | | |
| 3799,486 | 4 *r* | | 8 + | $\mathfrak{a}_5-c_4$ | * 1,40 | 1,40 | $\mathfrak{a}_5 = {}^5F_5$ |
| 3436,886 | 5 *r* | | 30 *u, r* | $\mathfrak{b}_4-p_5$ | * 1,35 | | |
| 3660,964 | 3 | | 2 | $\mathfrak{b}_4-h_5$ | * 1,35 | | |
| 3727,077 | 4 *r* | | 10 *u* | $\mathfrak{b}_4-f_4$ | **1,82** | | |
| 3799,040 | 4 | | 8 + | $\mathfrak{b}_4-e_3$ | * 1,35 | 1,35 | $\mathfrak{b}_4 = {}^5F_4$ |
| 3417,493 | 7 | | 20 | $\mathfrak{c}_3-v_4$ | * 1,25 | | |
| 3596,315 | 5 *r* | | 20 | $\mathfrak{c}_3-m_4$ | * 1,25 | | |
| 3730,587 | 7 | | 4 | $\mathfrak{c}_3-i_3$ | **1,25** | | |
| 3790,649 | 5 | | 10 + | $\mathfrak{c}_3-g_2$ | * 1,25 | 1,25 | $\mathfrak{c}_3 = {}^5F_3$ |
| 3593,177 | 4 *r* | | 20 | $\mathfrak{d}_2-r_3$ | * 1.00 | | |
| 3742,435 | 5 | | 10 | $\mathfrak{d}_2-k_2$ | **1,08** | 1,00 | $\mathfrak{d}_2 = {}^5F_2$ |
| 3589,370 | 4 | | 5 | $\mathfrak{e}_1-s_2$ | 0 | | |
| 3760,178 | 4 | | 4 | $\mathfrak{e}_1-l_1$ | 0 ? | 0 | $\mathfrak{e}_1 = {}^5F_1$ |
| 4212,240 | 5 | | 10 | $\mathfrak{f}_4-p_5$ | 1,27 | | |
| 4474,093 | 4 | | 4 | $\mathfrak{f}_4-i_3$ | 1,24 | | |
| 4554,51 | | 50 | | $\mathfrak{f}_4-h_5$ | **1,27** | 1,25 | $\mathfrak{f}_4 = {}^3F'_4$ |
| 4243,228 | 6 | | 5 | $\mathfrak{g}_4-t_3$ | **1,47** | | |
| 4372,381 | 5 | | 10 | $\mathfrak{g}_4-q_4$ | * 1,47 | | |
| 4869,16 | | 25 | | $\mathfrak{g}_4-f_4$ | 1,41 | 1,50 | $\mathfrak{g}_4 = {}^5\overline{D}_4$ |
| 3438,522 | 4 | | 5 | $\mathfrak{h}_2-n'_2$ | 1,56 | | |
| 4197,748 | 4 | | 4 | $\mathfrak{h}_2-a'_3$ | * 1,50 | | |
| 4320,045 | 5 | | 5 | $\mathfrak{h}_2-u_2$ | **1,52** | 1,50 | $\mathfrak{h}_2 = {}^3P_2$ |
| 3650,473 | 4 | | 5 | $\mathfrak{i}_3-j'_4$ | * 1,20 | | |
| 3985,011 | 5 | | 10 | $\mathfrak{i}_3-b'_2$ | * 1,20 | | |
| 4112,910 | 4 | | 8 | $\mathfrak{i}_3-a'_3$ | 1,22 | | |
| 4144,335 | 4 | | 10 | $\mathfrak{i}_3-y_2$ | * 1,20 | | |
| 4206,178 | 4 | | 5 | $\mathfrak{i}_3-x_3$ | * 1,08 | | |
| 4297,887 | 8 | | 10 | $\mathfrak{i}_3-v_4$ | 1,25 | | |
| 4354,300 | 6 | | 5 | $\mathfrak{i}_3-t_3$ | 1,18 | | |
| 4510,12 | | 8 | | $\mathfrak{i}_3-o_4$ | 1,11 | | |
| 4684,02 | | 10 | | $\mathfrak{i}_3-k_2$ | 1,18 | 1,08 | $\mathfrak{i}_3 = {}^3F'_3$ |
| 3717,152 | 4 | | 4 | $\mathfrak{j}_3-j'_4$ | * 1,67 | | |
| 3921,060 | 4 | | 5 | $\mathfrak{j}_3-g'_3$ | * 1,67 | | |
| 3974,646 | 4 | | 3 | $\mathfrak{j}_3-f'_2$ | * 1,67 | | |
| 4022,327 | 5 | | 4 | $\mathfrak{j}_3-c'_3$ | 1,67 | | |
| 4197,748 | 4 | | 4 | $\mathfrak{j}_3-x_3$ | 1,62 | | |
| 4230,470 | 6 | | 5 | $\mathfrak{j}_3-y_2$ | 1,42 | | |
| 4390,614 | 6 | | 5 | $\mathfrak{j}_3-v_4$ | 1,46 | 1,50 | $\mathfrak{j}_3 = {}^5\overline{D}_3$ |
| 4051,566 | 4 | | 5 | $\mathfrak{k}_3-d'_4$ | * 1,60 | | |
| 4460,209 | 6 | | 10 | $\mathfrak{k}_3-u_2$ | **1,60** | 1,67 | $\mathfrak{k}_3 = {}^5P_3$ |
| 4052,356 | 4 | | 4 | $\mathfrak{l}_2-f'_2$ | * 1,25 | | |
| 4076,900 | 5 | | 8 | $\mathfrak{l}_2-e'_1$ | **1,25** | | |
| 4145,905 | 4 | | 8 | $\mathfrak{l}_2-b'_2$ | * 1,25 | | |
| 4284,502 | 6 | | 5 | $\mathfrak{l}_2-a'_3$ | * 1,25 | | |
| 4318,596 | 4 | | 3 | $\mathfrak{l}_2-y_2$ | * 1,25 | | |

| λ | Intensität K | M | E | Kombination | g-Werte beob. | ber. | Term |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3873,69 | | | 4 | $\mathfrak{m}_1-i'_3$ | 1,81 | | |
| 3996,136 | 4 | | 6 | $\mathfrak{m}_1-h'_1$ | * 1,77 | | |
| 4520,94 | | 9 | | $\mathfrak{m}_1-u_2$ | **1,78** | | |
| 4296,090 | 5 | | 5 | $\mathfrak{n}_4-a'_3$ | * 1,19 | | |
| 4397,956 | 4 | | 4 | $\mathfrak{n}_4-x_3$ | **1,19** | | |
| 4498,16 | | 15 | | $\mathfrak{n}_4-v_4$ | 1,31 | | |
| 4559,97 | | 7 | | $\mathfrak{n}_4-t_3$ | 1,34? | | |
| 4709,48 | | 35 | | $\mathfrak{n}_4-q_4$ | 1,25 | 1,25 | $\mathfrak{n}_4 - {}^3F'_4$ |
| 4097,965 | 4 | | 10 | $\mathfrak{o}_2-e'_1$ | **1,09** | | |
| 4307,748 | 4 | | | $\mathfrak{o}_2-a'_3$ | 1,16? | | |
| 4410,207 | 6 | | 8 | $\mathfrak{o}_2-x_3$ | 1,04 | | |
| 4681,79 | | 10 | | $\mathfrak{o}_2-r_3$ | 1,03 | 1,00 | $\mathfrak{o}_2 = {}^5\overline{D}_2$ |
| 4146,956 | 4 | | 8 | $\mathfrak{p}_1-f'_2$ | 2,00? | | |
| 4635,66 | | 10 | | $\mathfrak{p}_1-u_2$ | 2,00? | | |
| 3433,406 | 4 | | 3 | $\mathfrak{q}_2-x'_2$ | 1,41 | | |
| 3625,345 | 5 | | 4 | $\mathfrak{q}_2-q'_1$ | 1,49 | | |
| 3696,738 | 4 | | 3 | $\mathfrak{q}_2-p'_2$ | * 1,41 | | |
| 4383,530 | 2 | | 3 | $\mathfrak{q}_2-c'_3$ | **1,41** | 1,50 | $\mathfrak{q}_2 = {}^3P_2$? |
| 3473,900 | 5 | | 5 | $\mathfrak{r}_3-w'_3$ | * 1,13 | | |
| 4439,938 | 5 | | 8 | $\mathfrak{r}_3-b'_2$ | **1,14** | | |
| 4903,05 | | 15 | | $\mathfrak{r}_3-t_3$ | 1,11 | 1,08 | $\mathfrak{r}_3 = {}^3F'_3$ |
| 3812,874 | 3 | | 4 | $\mathfrak{s}_2-p'_2$ | 0,56? | | |
| 4899,23 | | 6 | | $\mathfrak{s}_2-x_3$ | **0,70** | 0,67 | $\mathfrak{s}_2 = {}^3F'_2$ |
| 4580,08 | | 7 | | $\mathfrak{t}_0-e'_1$ | 0 | 0 | $\mathfrak{t}_0 = {}^3P_0$? |
| 3335,822 | 4 | | 5 | $\mathfrak{u}_1-k''_2$ | 1,19? | | |
| 4674,62 | | 9 | | $\mathfrak{u}_1-b'_2$ | 1,18? | | |
| 3756,083 | 4 | | 5 | $\mathfrak{v}_4-w'_3$ | 0,91? | | |
| 4161,817 | 4 | | 4 | $\mathfrak{w}_2-p'_2$ | 1,22 | | |
| 4511,20 | | 7 | | $\mathfrak{w}_2-k'_3$ | 1,20 | 1,17 | $\mathfrak{w}_2 = {}^3D_2$? |
| 4063,160 | 2 | | 2 | $\mathfrak{x}_1-r'_1$ | 1,43 | | |
| 4220,838 | 4 | | 4 | $\mathfrak{x}_1-p'_2$ | 1,43 | | |
| 4229,472 | 4 | | 3 | $\mathfrak{x}_1-q'_1$ | 1,43 | | |
| 4349,868 | 5 | | 4 | $\mathfrak{x}_1-m'_{1,2}$ | 1,45 | 1,50 | $\mathfrak{x}_1 = {}^3P_1$? |
| 3799,486 | 4 *r* | | 8 + | $\mathfrak{a}_5-c_4$ | 1,48 | 1,50 | $c_4 = {}^5D_4$ |
| 3728,170 | 5 *r* | | 10 + *u* | $\mathfrak{a}_5-d_5$ | 1,38 | 1,40 | $d_5 = {}^5\overline{F}_5$ |
| 3799,040 | 4 | | 8 + | $\mathfrak{b}_4-e_3$ | 1,43 | 1,50 | $e_3 = {}^5D_3$ |
| 4869,16 | | 25 | | $\mathfrak{g}_4-f_4$ | * 1,35 | | |
| 3727,077 | 4 *r* | | 10 *u* | $\mathfrak{b}_4-f_4$ | 1,32 | 1,35 | $f_4 = {}^5\overline{F}_4$ |
| 3790,649 | 5 | | 10 + | $\mathfrak{c}_3-g_2$ | 1,32? | 1,50 | $g_2 = {}^5D_2$ |
| 3660,964 | 3 | | 2 | $\mathfrak{b}_4-h_5$ | **1,22** | | |
| 4554,51 | | 50 | | $\mathfrak{f}_4-h_5$ | * 1,22 | 1,27 bzw. 1,20 | $h_5 = {}^{5,3}G_5$? |
| 3730,587 | 7 | | 4 | $\mathfrak{c}_3-i_3$ | 1,25 | | |
| 4474,093 | 4 | | 4 | $\mathfrak{f}_4-i_3$ | 1,24 | 1,25 | $i_3 = {}^5\overline{F}_3$ |

| λ | Intensität K | M | E | Kombination | g-Werte beob. | ber. | Term |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3742,435 | 5 | | 10 | $\mathfrak{d}_2 - k_2$ | 1,03 | | |
| 4684,02 | | 10 | | $\mathfrak{i}_3 - k_2$ | * 1,00 | 1,00 | $k_2 = {}^5\overline{F}_2$ |
| 3760,178 | 4 | | 4 | $\mathfrak{e}_1 - l_1$ | 0 ? | 0 | $l_1 = {}^5\overline{F}_1$ |
| 3596,315 | 5 *r* | | 20 | $\mathfrak{c}_3 - m_4$ | 1,27 | 1,15 | $m_4 = {}^5G_4$ |
| 4510,12 | | 8 | | $\mathfrak{i}_3 - o_4$ | 1,57? | | |
| 3436,886 | 5 *r* | | 30 *u, r* | $\mathfrak{b}_4 - p_5$ | 1,26 | | |
| 4212,240 | 5 | | 10 | $\mathfrak{f}_4 - p_5$ | 1,26 | 1,27 | $p_5 = {}^5G_5$ |
| 4372,381 | 5 | | 10 | $\mathfrak{g}_4 - q_4$ | 0,99 | | |
| 4709,48 | | 35 | | $\mathfrak{n}_4 - q_4$ | 1,25? | | |
| 3593,177 | 4 *r* | | 20 | $\mathfrak{d}_2 - r_3$ | 0,95 | | |
| 4681,79 | | 10 | | $\mathfrak{o}_2 - r_3$ | * 0,91 | 0,92 | $r_3 = {}^5G_3$ |
| 3589,370 | 4 | | 5 | $\mathfrak{e}_1 - s_2$ | 0,37 | 0,33 | $s_2 = {}^5G_2$ |
| 4243,228 | 6 | | 5 | $\mathfrak{g}_4 - t_3$ | 1,19 | | |
| 4354,300 | 6 | | 5 | $\mathfrak{i}_3 - t_3$ | 1,18 | | |
| 4559,97 | | 7 | | $\mathfrak{n}_4 - t_3$ | 1,34? | | |
| 4903,05 | | 15 | | $\mathfrak{r}_3 - t_3$ | * 1,19 | | |
| 4460,209 | 6 | | 10 | $\mathfrak{k}_3 - u_2$ | 2,00 | | |
| 4320,045 | 5 | | 5 | $\mathfrak{h}_2 - u_2$ | 2,00 | | |
| 4520,94 | | 9 | | $\mathfrak{m}_1 - u_2$ | * 2,00 | | |
| 4635,66 | | 10 | | $\mathfrak{p}_1 - u_2$ | * 2,00 | 2,00 | $u_2 = {}^5S_2$ |
| 3417,493 | 7 | | 20 | $\mathfrak{c}_3 - v_4$ | 1,11 | | |
| 4297,887 | 8 | | 10 | $\mathfrak{i}_3 - v_4$ | * 1,15 | | |
| 4390,614 | 6 | | 5 | $\mathfrak{j}_3 - v_4$ | 1,16 | | |
| 4498,16 | | 15 | | $\mathfrak{n}_4 - v_4$ | * 1,15 | 1,05 | $v_4 = {}^3G_4$? |
| 4206,178 | 4 | | 5 | $\mathfrak{i}_3 - x_3$ | 0,80 | | |
| 4197,748 | 4 | | 4 | $\mathfrak{j}_3 - x_3$ | 0,79 | | |
| 4397,956 | 4 | | 4 | $\mathfrak{n}_4 - x_3$ | 0,80 | | |
| 4410,207 | 6 | | 8 | $\mathfrak{o}_2 - x_3$ | 0,83 | | |
| 4899,23 | | 6 | | $\mathfrak{s}_2 - x_3$ | * 0,80 | 0,75 | $x_3 = {}^3G_3$ |
| 4144,335 | 4 | | 10 | $\mathfrak{i}_3 - y_2$ | 1,05 | | |
| 4318,596 | 4 | | 3 | $\mathfrak{l}_2 - y_2$ | 1,01 | | |
| 4230,470 | 6 | | 5 | $\mathfrak{j}_3 - y_2$ | 1,04 | | |
| 4112,910 | 4 | | 8 | $\mathfrak{i}_3 - a'_3$ | 1,06 | | |
| 4197,748 | 4 | | 4 | $\mathfrak{h}_2 - a'_3$ | 1,06 | | |
| 4284,502 | 6 | | 5 | $\mathfrak{l}_2 - a'_3$ | 1,16 | | |
| 4296,090 | 5 | | 5 | $\mathfrak{n}_4 - a'_3$ | 1,06 | | |
| 4307,748 | 4 | | | $\mathfrak{o}_2 - a'_3$ | 1,16? | 1,08 | $a'_3 = {}^3F_3$ ? |
| 3985,011 | 5 | | 10 | $\mathfrak{i}_3 - b'_2$ | 1,06 | | |
| 4145,905 | 4 | | 8 | $\mathfrak{l}_2 - b'_2$ | 1,09 | | |
| 4439,938 | 5 | | 8 | $\mathfrak{r}_3 - b'_2$ | 1,14 | | |
| 4674,62 | | 9 | | $\mathfrak{u}_1 - b'_2$ | 1,19 | 1,17 | $b'_2 = {}^3D_2$? |
| 4022,327 | 5 | | 4 | $\mathfrak{j}_3 - c'_3$ | 1,33 | | |
| 4383,530 | 2 | | 3 | $\mathfrak{q}_2 - c'_3$ | 1,41 | 1,33 | $c'_3 = {}^3D_3$? |
| 4051,566 | 4 | | 5 | $\mathfrak{k}_3 - d'_4$ | 1,47 | | |

| λ | Intensität K | M | E | Kombination | g-Werte beob. | ber. | Term |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4076,900 | 5 | | 8 | $\mathfrak{l}_2-e'_1$ | **0,57** | | |
| 4097,965 | 4 | | 10 | $\mathfrak{o}_2-e'_1$ | **0,54** | | |
| 4580.08 | | 7 | | $\mathfrak{t}_0-e'_1$ | 0,52 | 0,50 | $e'_1 = {}^3D_1$ |
| 3974,646 | 4 | | 3 | $\mathfrak{j}_3-f'_2$ | 1,84 | | |
| 4052,356 | 4 | | 4 | $\mathfrak{l}_2-f'_2$ | 1,79 | | |
| 4146,956 | 4 | | 8 | $\mathfrak{p}_1-f'_2$ | 1,51? | 1,83 | $f'_2 = {}^5P_2$? |
| 3921,060 | 4 | | 5 | $\mathfrak{j}_3-g'_3$ | 1,39 | | |
| 3996,136 | 4 | | 6 | $\mathfrak{m}_1-h'_1$ | 1,49 | | |
| 3873,69 | | | 4 | $\mathfrak{m}_1-i'_2$ | 1,81 | | |
| 3650,473 | 4 | | 5 | $\mathfrak{j}_3-j'_4$ | 0,91 | | |
| 3717,152 | 4 | | 4 | $\mathfrak{j}_3-j'_4$ | 0,93 | | |
| 4511,20 | | 7 | | $\mathfrak{w}_2-k'_3$ | 1,20 | | |
| 4349,868 | 5 | | 4 | $\mathfrak{x}_1-m'_{1,2}$ | 1,17 | | |
| 3438,522 | 4 | | 5 | $\mathfrak{h}_2-n'_2$ | 1,38 | | |
| 3696,738 | 4 | | 3 | $\mathfrak{q}_2-p'_2$ | 1,67 | | |
| 3812,874 | 3 | | 4 | $\mathfrak{s}_2-p'_2$ | * 1,56 | | |
| 4161,817 | 4 | | 4 | $\mathfrak{w}_2-p'_2$ | * 1,56 | | |
| 4220,838 | 4 | | 4 | $\mathfrak{x}_1-p'_2$ | 1,43 | | |
| 4229,472 | 4 | | 3 | $\mathfrak{x}_1-q'_1$ | 1,43 | | |
| 3625,345 | 5 | | 4 | $\mathfrak{q}_2-q'_1$ | 1,49 | | |
| 4063,160 | 2 | | 2 | $\mathfrak{x}_1-r'_1$ | 1,43 | | |
| 3473,900 | 5 | | 5 | $\mathfrak{r}_3-w_3$ | 0,83 | | |
| 3756,083 | 4 | | 5 | $\mathfrak{v}_4-w_3$ | * 0,83 | | |
| 3433,406 | 4 | | 3 | $\mathfrak{q}_2-x'_2$ | 0,95 | | |
| 3335,822 | 4 | | 5 | $\mathfrak{u}_1-k''_2$ | 1,18 | | |

beiden nächsten Spalten folgenden $g$-Werte zu Gruppen zusammengefaßt, die entweder gleiches Endniveau (im 1. Teil der Tabelle 3) oder gleiches Anfangsniveau haben (im 2. Teil der Tabelle 3). In der letzten Spalte ist die Termbezeichnung solcher Niveaus notiert, bei denen mit Hilfe der Landéschen $g$-Werte eine Deutung versucht wurde. Es ist hervorzuheben, daß sich nur ein Teil der Niveaus auf Grund seiner $g$-Werte quantenmäßig deuten läßt. Andere $g$-Werte lassen sich nur mit einiger Unsicherheit Landéschen Aufspaltungsfaktoren zuordnen, bei einem dritten Teil der Niveaus ist eine solche Zuordnung überhaupt nicht möglich. Zur Begründung dieses Verhaltens muß anerkannt werden, daß die Übereinstimmung der $g$-Werte eines Niveaus, die aus verschiedenen Zeemantypen bestimmt sind, nicht durchweg befriedigend ist. Andererseits muß man mit der Möglichkeit rechnen, daß beim Ru-Atom

die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Landéschen $g$-Formel [Wechselwirkung der Vektoren $r$ und $k$ (oder $R$ und $K$) klein gegen Wechselwirkung der $k$ (oder $K$) der äußeren Elektronen] nicht mehr in ausreichender Weise erfüllt ist, um mit Hilfe dieser Formel zu einer Bestimmung der $l$-Werte zu gelangen, und zwar werden diese Voraussetzungen um so weniger zutreffen, je mehr wir von tieferen Termen zu höheren Niveaus übergehen [1]).

## Theoretisches und empirisches Termschema.

Um zu der Elektronenanordnung des Ru-Atoms zu gelangen, entwerfen wir in Tabelle 4 für die tieferen Terme des Ru-Spektrums das auf Grund der durch Analyse der Spektren der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems [2]) von Pauli [3]), Heisenberg [4]) und Hund [5]) gegegebenen Systematik theoretisch zu erwartende Termschema des Ru. Wir setzen als Elektronenkonfiguration der unabgeschlossenen äußeren Schale des $Ru^+$ sieben Elektronen mit den Impulsen $k = {}^5/_2$ voraus [6]); das gibt nach obigen Verff. als tiefste Terme der $Ru^+$-Konfiguration einen ${}^4F$- und einen ${}^4P$-Term. Aus dem Term ${}^4F$ ($k$ = 7 mal ${}^5/_2$) entstehen durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = {}^1/_2$ die Terme mit $l = {}^7/_2$ im Quintett- und Triplettsystem, also ${}^5F$ und ${}^3F$. Diese beiden Terme sind analysiert: ${}^5F$ ist der bereits erwähnte Grundterm, ${}^3F$ liegt etwas höher und ist einer der beiden beobachteten tiefliegenden Terme ${}^3F$ (in der Termtabelle mit ${}^3F^1$ bzw. ${}^3F'$ bezeichnet). Das Niveau ${}^3F_2^1$ des Terms ${}^3F^1$ paßt bezüglich der Intensität seiner Kombinationen und seinem Intervallverhältnis zu den beiden zugehörigen Niveaus ${}^3F_4^1$ und ${}^3F_3^1$, jedoch ist der beobachtete $g$-Wert von ${}^3F_2^1$ etwa doppelt so groß als der erwartete. Deshalb ist ${}^3F_2^1$ in Tabelle 1 als fraglich bezeichnet. Der zweite ${}^3F$-Term wird erhalten aus ${}^4F$ (7 mal ${}^5/_2$) durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = {}^5/_2$. Wir erwarten außer ${}^3F$ den Term ${}^3P$. Vom Term ${}^3P$ vermuten wir ${}^3P_2$ oder ${}^3P$? festgestellt zu haben.

---

1) Vgl. auch die Schwierigkeiten, die Bechert und Catalán hatten, mit ihren aus Intensitätsbetrachtungen vermuteten $l$-Werten des Pd die Zeemaneffektmessungen von Beals in Einklang zu bringen. ZS. f. Phys. **35**, 457, 1926.

2) Literatur bei F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.

3) W. Pauli jr., ebenda **31**, 765, 1925.

4) W. Heisenberg, ebenda **32**, 841, 1925.

5) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.

6) ${}^5F$ (${}^1/_2$, 7 mal ${}^5/_2$) des Ru kann aus ${}^4F$ (7 mal ${}^5/_2$) und ${}^6D$ (${}^1/_2$, 6 mal ${}^5/_2$) des $Ru^+$ entstehen, vgl. Tabelle 16 bei Hund (ZS. f. Phys. **33**, 367, 1925). Dagegen können die beiden Terme ${}^3F$ (${}^1/_2$, 7 mal ${}^5/_2$ und 8 mal ${}^5/_2$) nur aus ${}^4F$ (7 mal ${}^5/_2$) entstehen. Daher ist anzunehmen, daß ${}^4F$ (7 mal ${}^5/_2$) Grundterm ist (vgl. Tabelle 4).

Aus $^4P$ (7 mal $^5/_2$) verzweigen sich mit $k = ^1/_2$ die Terme $^5P$ und $^3P$. Vom $^5P$-Term glauben wir ein Niveau $^5P_3$, vom $^3P$-Term entweder $^3P_2$ oder $^3P$? gefunden zu haben. Der beobachtete Term $^3P$ ist mit einem Fragezeichen versehen worden, weil wir meinen, unter den tieferen Termen keinen partiell verkehrten erwarten zu dürfen. Die übrigen bisher analysierten Terme des Spektrums (außer $^5G$, der ebenfalls partiell verkehrt ist) sind in Analogie zu den Spektren der Fe- und Pd-Gruppe verkehrt (vgl. Termtabelle.)

Berücksichtigen wir nun auch den Term höchster Multiplizität, der sich aus der Ru$^+$-Konfiguration $k = ^1/_2$, 6 mal $^5/_2$ berechnet, nämlich $^6D$, so erwarten wir aus $^6D$ ($^1/_2$, 6 mal $^5/_2$) mit $k = ^1/_2$ einen Term $^5\overline{D}$, der dem tiefsten Term des Fe-Spektrums entspricht. Wir vermuten, auch diesen Term analysiert zu haben. Das Niveau $^5\overline{D}_0$ konnte wegen der geringen Intensität seiner Kombinationen bisher nicht ermittelt werden.

Tabelle 4. **Theoretisches Termschema des Ru-Spektrums.** (Vergleich mit der Beobachtung.)

| Ru+ | | Ru | ber. | beob. |
|---|---|---|---|---|
| 7 mal $^5/_2$ . . . . | $^4F$ | $^1/_2$, 7 mal $^5/_2$ | $^5F$<br>$^3F$ | $^5F$<br>$^3F^1$ oder $^3F'$ |
| | | 8 mal $^5/_2$ | $^3F$<br>$^3P$ | $^3F^1$ oder $^3F'$<br>$^3P_2$ oder $^3P$? |
| | $^4P$ | $^1/_2$, 7 mal $^5/_2$ | $^5P$<br>$^3P$ | $^5P_3$<br>$^3P_2$ oder $^3P$? |
| $^1/_2$, 6 mal $^5/_2$ . . | $^6D$ | $^1/_2$, $^1/_2$, 6 mal $^5/_2$ | $^5\overline{D}$ | $^5\overline{D}$ |
| 7 mal $^5/_2$ . . . | $^4F$ | $^3/_2$, 7 mal $^5/_2$ | $^5G$<br>$^5\overline{F}$<br>$^5D$<br>$^3G$<br>$^3F$<br>$^3D$ | $^5G$<br>$^5\overline{F}$<br>$^5D$<br>$^3G_3$<br><br>$^3D_1$ |
| | $^4P$ | $^3/_2$, 7 mal $^5/_2$ | $^5D$<br>$^5P$<br>$^5S$<br>$^3D$<br>$^3P$<br>$^3S$ | <br><br>$^5S$ |

Die mittlere Termgruppe entsteht aus den Termen des Ru$^+$ $^4F$ (7 mal $^5/_2$) $^4P$ (7 mal $^5/_2$) usw. durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = ^3/_2$. Sie

hat eine bedeutend größere Zahl von Niveaus als die tiefere Termgruppe, weil hier keine Termverbote wegen äquivalenter Bahnen ins Gewicht fallen. In Tabelle 4 sind einige berechnete mit den beobachteten Termen zusammengestellt.

In der höher gelegenen Termgruppe vermuten wir einen Term $^3F^2$ gefunden zu haben (vgl. Tabelle 1). Nehmen wir an, daß er mit $^3F^1$ zu einer Serie gehört, so ergibt sich für den Absolutwert des tiefsten Niveaus des Spektrums $^5F_5$ etwa 61000 cm$^{-1}$. Dieser Wert entspricht einer Ionisierungsspannung des Ru-Atoms von 7,5 Volt (Fe : 8,15 Volt)[1].

## Allgemeinere Bemerkungen.

Wir machen nun einige allgemeinere Bemerkungen, die sich aus der Analyse der tieferen Terme der Spektra von Zr bis Pd ergeben. Hund[2]) hat kürzlich gezeigt, daß die Grundterme der Bogenspektra von Sc bis Ni von einer Elektronenanordnung herrühren, die außerhalb der Ar-Schale zwei Elektronen mit $k = {}^1/_2$ und die übrigen mit $k = {}^5/_2$ enthält; ferner, daß im Grundzustand der ersten Funkenspektra dieser Elemente ein Elektron mit $k = {}^1/_2$, die übrigen mit $k = {}^5/_2$ gebunden sind. Weiter hat die Analyse der tiefsten Terme der Spektra von Zr bis Rh[3]) ergeben, daß die Elektronenanordnungen, aus denen die Grundterme hervorgehen (Grundterm-Elektronenanordnung), in der nächsten Horizontalreihe sich nicht wiederholen, sondern daß die Grundterme der Bogenspektra dieser Elemente aus einer Elektronenanordnung außerhalb der Kr-Schale mit $k = {}^1/_2\,(n - 1)$ mal ${}^5/_2$ abzuleiten sind. Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise im Grundzustand der ersten Funkenspektra dieser Elemente die Elektronen gebunden sind. Es gibt zwei Möglichkeiten, nämlich die Anordnungen $k = {}^1/_2\,(n - 2)$ mal ${}^5/_2$ oder $k = (n - 1)$ mal ${}^5/_2$, je nachdem, ob das zuletzt angelagerte Elektron in einer $5_1$- oder $4_3$-Bahn fester gebunden ist. Aus der Analyse der tieferen Terme des Ru-Spektrums glauben wir auf die Anordnung $k = 7$ mal ${}^5/_2$ des $Ru^+$ im Grundzustand schließen zu dürfen. Wie gezeigt wurde, hat das Ru-Spektrum drei tiefe Terme $^5F\,{}^3F\,({}^1/_2$, 7 mal ${}^5/_2)$ und $^3F\,(8$ mal ${}^5/_2)$.

[1]) H. Gieseler und W. Grotrian, ZS. f. Phys. **25**, 165, 1924.

[2]) F. Hund, l. c.

[3]) Nb, W. F. Meggers, Journ. Wash. Acad. **14**, 442, 1924, Nr. 19 (dort ist auch der Grundterm des Zr angegeben); Mo, M. A. Catalán, An. Soc. Esp. **21**, 213, 1923; C. C. Kiess, Bur. Stand. 1923, Nr. 474; Ru, O. Laporte und W. F. Meggers, Science **61**, 635, 1925; L. A. Sommer, Naturwiss. **13**, 840, 1925; Rh, L. A. Sommer, ebenda **13**, 392, 1925.

Daher nehmen wir an, daß sie sich aus einem $^4F$ Term des $Ru^+$ mit der Anordnung 7 mal $^5/_2$ durch Anlagerung von $^1/_2$ bzw. $^5/_2$ verzweigen. Einen ähnlichen Schluß haben jüngst Bechert und Catalán[1]) aus der Untersuchung des Pd-Spektrums gezogen, indem sie annahmen, daß die tieferen Terme des Pd $^1S$ (Grundterm) $^3D\,^1D$ — welche Beals und die Verff. unabhängig voneinander entdeckten und welche Beals durch Zeemaneffektbeobachtungen sicherstellte[2]) — aus einem $^2D$-Term des $Pd^+$ mit der Elektronenkonfiguration $k = 9$ mal $^5/_2$ durch Hinzufügung eines Elektrons mit $k = {}^5/_2$ ($^1S$) bzw. $^1/_2$ ($^3D\,^1D$) hervorgehen. Allerdings besteht der für die hier zu ziehenden Folgerungen bemerkenswerte Unterschied, daß sich das beim neutralen Pd hinzukommende zehnte Elektron auch in einer $4_3$-Bahn anlagert (vgl. Tabelle 6).

Auf Grund dieser beiden Beispiele verallgemeinern wir in ähnlicher Weise, wie es Hund[3]) bei der Deutung der Grundterme der Bogen- und ersten Funkenspektra von Sc bis Ni getan hat. Wir sprechen also die Vermutung aus, daß die Grundterme der Bogenspektra von Zr bis Rh mit der Konfiguration $k = {}^1/_2 (n - 1)$ mal $^5/_2$ aus den tiefsten Termen ihrer Funkenspektra mit der Anordnung $k = (n - 1)$ mal $^5/_2$ hervorgehen[4]).

Die genauere Untersuchung der Bogen- und Funkenspektra der Elemente der fünften Horizontalreihe wird über die Gültigkeit unserer aus der Termanalyse des Ru und Pd abstrahierten Vermutung entscheiden.

In der sechsten Horizontalreihe ist nur der Grundterm des W-Spektrums bekannt. Er ist nicht wie bei Cr und Mo ein $^7S$-Term, sondern ein Term $^5D$[5]). Der auf Grund der Systematik bei Cr erwartete $^5D$-Term mit der Anordnung $^1/_2$, $^1/_2$, $(n - 2)$ mal $^5/_2$ tritt also bei W tatsächlich auf. Wir werden daraufhin erwarten, daß die Grundterme der Bogenspektra von Ta bis Pt in Analogie zu den Bogenspektren von Sc bis Ni der Konfiguration $^1/_2$, $^1/_2 (n - 2)$ mal $^5/_2$ entsprechen. Ein weiteres Argument für diese Annahme ergibt sich aus einem Vergleich der Wertigkeiten von Ag einerseits und Cu und Au andererseits. Ag ist nur einwertig. Deshalb werden $Ag^+$ und vermutlich auch Pd eine abgeschlossene Konfiguration besitzen. Tatsächlich haben Beals, Bechert

---

[1]) K. Bechert und M. A. Catalán, ZS. f. Phys. **35**, 449, 1926.

[2]) C. S. Beals, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 369, 1925, Nr. 750.

[3]) F. Hund, l. c. S. 360.

[4]) Es sei bemerkt, daß Ausnahmen von der Vermutung [$(n - 1)$ mal $^5/_2$ im Funkenspektrum] wohl vorkommen können (vgl. Cr in der Eisenreihe), daß aber die Vermutung die Verhältnisse im großen ganzen wiedergibt.

[5]) O. Laporte, Naturwissensch. **13**, 627, 1925.

und Catalán diesen Nachweis spektroskopisch erbringen können durch Analyse des Grundterms $^1S$. Dagegen zeigen Cu (ein- und zweiwertig) und Au (ein- und dreiwertig) höhere Valenzen. Wir schließen daraus über $Cu^+$ auf die Unabgeschlossenheit der Ni-Konfiguration, die spektroskopisch festgestellt ist[1]: Grundterm $^3F$ ($^1/_2$, $^1/_2$, 8 mal $^5/_2$). Aus den Wertigkeiten von Au glauben wir ebenfalls auf die Unabgeschlossenheit der Pt-Schale schließen zu dürfen. Damit steht die Bemerkung von Bechert und Catalán im Einklang, daß Pt (ebenso wie Ni) $j = 0$ in der Grundbahn nicht aufweist[2]. Die Verff. finden als Grundterm des Pt einen Triplett-$D$-Term[3]. Nach unserem Verschiebungssatz erwarten wir dagegen wie bei Ni als Grundterm des Pt einen Term $^3F$ (vgl. Tabelle 7b). Extrapolieren wir auf die Spektra von Th, Pa und U der letzten Horizontalreihe des periodischen Systems, in denen bisher termmäßig nichts bekannt ist, so liegt es nahe, auf Grund der Systematik anzunehmen, daß ihre Grundterme ebenso wie bei den Spektra der fünften Horizontalreihe aus der Konfiguration $k = {}^1/_2\ (n - 1)$ mal $^5/_2$ hervorgehen. Wir stellen in Tabelle 5 die vermuteten Grundterm-Elektronenkonfigurationen[4] der hier betrachteten Elemente der vierten, fünften, sechsten und siebenten Horizontalreihe des periodischen Systems zusammen.

Tabelle 5. Vermutete Grundterm-Elektronenanordnungen außerhalb der Edelgasschalen.

| Elemente | $K$ |
|---|---|
| Sc bis Ni . . . . . | $^1/_2$, $^1/_2$ $(n - 2)$ mal $^5/_2$[5] |
| $Sc^+$ bis $Ni^+$ . . . . . | $^1/_2$ $(n - 2)$ mal $^5/_2$[5] |
| Zr bis Rh . . . . . | $^1/_2$ $(n - 1)$ mal $^5/_2$[6] |
| $Zr^+$ bis $Pd^+$ . . . . . | $(n - 1)$ mal $^5/_2$ |
| Ta bis Pt . . . . . | $^1/_2$, $^1/_2$ $(n - 2)$ mal $^5/_2$ |
| $Ta^+$ bis $Pt^+$ . . . . . | $^1/_2$ $(n - 2)$ mal $^5/_2$ |
| Th bis U . . . . . | $^1/_2$ $(n - 1)$ mal $^5/_2$ |
| $Th^+$ bis $U^+$ . . . . . | $(n - 1)$ mal $^5/_2$ |

Die hier vorgeschlagenen Elektronenanordnungen in den großen Halbperioden, die wir in Tabelle 6 im Sinne Bohrs im einzelnen für die elektrisch neutralen Atome zusammenstellen, werden durch eine qualitative energetische Betrachtung plausibel gemacht. Bei höherer Kernladung wird

[1]) K. Bechert und L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **77**, 351, 1925 und eine vorläufige Mitteilung in der Bayr. Akad. 7. Februar 1925.

[2]) K. Bechert und M. A. Catalán, l. c.

[3]) Mitgeteilt von H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 41, 1926.

[4]) Wir müssen auch hier auf Ausnahmen gefaßt sein, glauben aber, daß Tabelle 5 die Grundterm-Elektronenanordnungen im allgemeinen richtig wiedergibt (vgl. Anmerkung 4, S. 19).

[5]) Vgl. F. Hund, l. c. S. 361.

[6]) Vgl. K. Bechert und M. A. Catalán, l. c. S. 459.

des Kraftfeldes vom Coulombschen Felde geringer,
en wasserstoffähnlicher; im Coulombschen Felde ist die
gebunden als die $(n+1)_1$-Bahn ($n$ = Hauptquantenzahl).
in der Gruppe Sc bis Ni die $4_1$-Bahnen bevorzugt sind
wird bei wachsender Kernladung ihre Abschirmung durch
illen offenbar schwächer und es tritt in der Gruppe
Bevorzugung der $4_3$-Bahnen gegenüber den $5_1$-Bahnen ein.
Kernladung durch den Ausbau der Elektronengruppen der
($4_4$-Bahnen) entsprechend abgeschirmt ist, gewinnen in
bis Pt die $6_1$-Bahnen wieder an Stabilität gegenüber den
ir die Gruppe Th bis U erwarten wir, daß das für die
s Pd Gesagte gilt.

Tabelle 6.

ktronenanordnungen außerhalb der Edelgasschalen.

| $3_3$ | $4_1$ | | $4_3$ | $5_1$ | | $5_3$ | $6_1$ | | $6_3$ | $7_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 2 | 40 Zr | 3 | 1 | 72 Hf | 2 | 2 | 90 Th | 3 | 1 |
| 3 | 2 | 41 Nb | 4 | 1 | 73 Ta | 3 | 2 | 91 Pa | 4 | 1 |
| 5 | 1 | 42 Mo | 5 | 1 | 74 W | 4 | 2 | 92 U | 5 | 1 |
| 5 | 2 | 43 Ma | 6 | 1 | 75 Re | 5 | 2 | | | |
| 6 | 2 | 44 Ru | 7 | 1 | 76 Os | 6 | 2 | | | |
| 7 | 2 | 45 Rh | 8 | 1 | 77 Ir | 7 | 2 | | | |
| 8 | 2 | 46 Pd | 10 | | 78 Pt | 8 | 2 | | | |

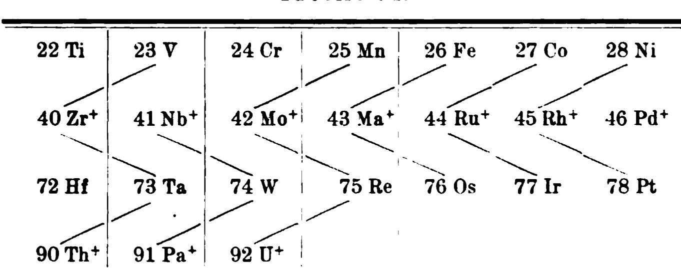
r nun zurück zur Tabelle 5. Wenn wir bedenken, daß
troskopisch äquivalente Elektronenanordnungen dieselben
so können wir aus Tabelle 5 folgende Schlüsse ziehen:
dterme der Spektra von $V^+$ bis $Ni^+$ sind gleich den
der Spektra von Zr bis Rh, diese sind gleich den
der Spektra von $Ta^+$ bis $Pt^+$ und letztere gleich
men von Th bis U. Speziell entsprechen sich wegen
drücke in Tabelle 5 die Grundterme der in Tabelle 7a
erbundenen Elemente. Gehen aus einer Konfiguration
dterm noch weitere Terme hervor (vgl. Tabelle 4), so
auch diese Terme unter unsere Aussage.
Tabelle 5 noch in einer zweiten Weise lesen. Dann
ie Grundterme von V bis Ni den Grundtermen
$h^+$, diese den Grundtermen von Ta bis Pt und
rundtermen von $Th^+$ bis $U^+$. Im einzelnen sollten
b durch Striche verbundenen Elemente gleiche Grund-

Es sei hervorgehoben, daß für die Grundterme bzw. Grundtermkonfigurationen der Sommerfeld-Kosselsche Verschiebungssatz in diesem Teile des periodischen Systems nicht gilt, z. B. entsprechen sich nicht die Grundtermkonfigurationen von $V^+$ und Ti usw. (vgl. Tabelle 6), da V in der $4_1$-Schale ionisiert wird, also auch nicht die aus ihnen abgeleiteten Terme. Die Gründe für dieses Verhalten sind allgemein gesprochen in dem Umstand zu suchen, daß die Stärke der Bindung der verschiedenen Bahntypen an der Atomoberfläche davon abhängt, in welcher Weise die Kernladung durch die inneren Elektronenschalen abgeschirmt wird.

Tabelle 7a.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 22 $Ti^+$ | 23 $V^+$ | 24 $Cr^+$ | 25 $Mn^+$ | 26 $Fe^+$ | 27 $Co^+$ | 28 $Ni^+$ |
| 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Ma | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd |
| 72 $Hf^+$ | 73 $Ta^+$ | 74 $W^+$ | 75 $Re^+$ | 76 $Os^+$ | 77 $Ir^+$ | 78 $Pt^+$ |
| 90 Th | 91 Pa | 92 U | | | | |

Tabelle 7b.



| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni |
| 40 $Zr^+$ | 41 $Nb^+$ | 42 $Mo^+$ | 43 $Ma^+$ | 44 $Ru^+$ | 45 $Rh^+$ | 46 $Pd^+$ |
| 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt |
| 90 $Th^+$ | 91 $Pa^+$ | 92 $U^+$ | | | | |

Tabelle der eingeordneten Ru-Linien.

In Tabelle 8 sind die bisher eingeordneten Linien des Ru zusammengestellt. In der ersten Spalte stehen die Luftwellenlängen, und zwar die Messungen von Kayser und Exner und Haschek im Rowlandschen Normalsystem, die von Meggers im internationalen System. Die folgende Spalte enthält die $\nu_{\text{vac. int}}$, die letzte die Bezeichnung der Kombinationen. (Große Buchstaben sind Termsymbole, kleine Buchstaben sind willkürliche Niveaubezeichnungen mit angehängter innerer Quantenzahl $j$ als Index.) Man beachte die strenge Gültigkeit der Auswahlregel für $j$: $\Delta j = 0$ oder $\pm 1$; ferner das Auftreten von

Tabelle 8. Eingeordnete Linien des Ru-Bogenspektrums.

| $\lambda$ | Intensität K | M | E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung | $\lambda$ | Intensität K | M | E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2464,474 | 0 | | | 40 565,75 | $^5F_4-k_2''$ | 2776,009 | 1 | | 1 | 36 013,58 | $l_2-r_3''$ |
| 74,506 | 0 | | | 401,27 | $^3F_4^1-v_{2,3}''$ | 82,305 | 1 | | 1 | 35 932,19 | $^3P_2-o_3''$ |
| 81,216 | 0 | | 1 | 292,21 | $^5F_4-j_3''$ | 85,746 | 1 | | 2 | 887,70 | $^5\overline{D}_2-r_3''$ |
| 2508,377 | 2 | | 2 | 39 855,88 | $^3F_4^1-u_4''$ | 2802,907 | 2 | | | 668,18 | $^5\overline{D}_3-q_4''$ |
| 26,011 | 0 | | | 577,62 | $^5F_4-f_3''$ | 03,593 | 1 | | 1 | 659,39 | $^5\overline{D}_3-p_2''$ |
| 33,331 | 1 | | 1 | 463,30 | $^5\overline{D}_4-v_{2,3}''$ | 10,131 | 4 | | 1 | 576,42 | $^5F_3-p_2'$ |
| 57,784 | 1 | | 1 | 086,01 | $^5F_4-b_4''$ | 10,645 | 3 | | 1 | 569,97 | $^5F_4-l_3'$ |
| 68,854 | 4 | | 2 | 38 917,62 | $^5\overline{D}_4-u_4''$ | 17,192 | 3 | | 2 | 487,29 | $^5F_2-q_1'$ |
| 69,840 | 2 | | 1 | 902,64 | $^3P_2-v_{2,3}''$ | 18,460 | 4 | | 3 | 471,30 | $^5F_5-j_4'$ |
| 72,512 | 2 | | 1 | 862,27 | $^3F_3^1-v_{2,3}''$ | 18,913 | 0 | | 1 | 465,64 | $^3P_2-n_2''$ |
| 94,926 | 2 | | 2 | 526,59 | $^3F_4^1-r_3''$ | 19,062 | 2 | | 2 | 463,76 | $^5P_3-p_2''$ |
| 2609,143 | 4 | | 3 | 316,67 | $^3F_3^1-u_4''$ | 22,142 | 2 | | 2 | 425,06 | $^3F_3^1-n_2''$ |
| 14,151 | 1 | | 2 | 243,26 | $^5F_4-w_3'$ | 29,253 | 2 | | 3 | 336,06 | $^3F_4^1-l_3''$ |
| 14.671 | 2 | | 2 | 235,65 | $^5F_2-g_3''$ | 43,277 | 2 | | 2 | 161,74 | $\mathfrak{m}_1-p_2''$ |
| 20,97 | | | 1 | 143,76 | $^5F_3-a_3''$ | 46,430 | 1 | | 2 | 122,84 | $^3F_4^1-q_4''$ |
| 35,451 | 0 | | | 37 934,25 | $^5F_3-z_3'$ | 54,173 | 4 | | 3 | 027,50 | $^5F_3-n_2'$ |
| 41,549 | 0 | | 1+ | 846,82 | $^5F_4-u_{3,4}'$ | 60,114 | 4 | | 3 | 34 954,77 | $^5F_2-p_2'$ |
| 43,042 | 4 | | 4 | 825,34 | $^5\overline{D}_3-u_4''$ | 61,508 | 5 | | 3 | 937,67 | $^3F_4^1-j_3''$ |
| 48,535 | 1 | | 2 | 746,96 | $^3P_2-t_2''$ | 61,833 | 1 | | 1 | 933,77 | $^5\overline{D}_3-n_2''$ |
| 51,366 | 2 | | 2 | 706,68 | $^3F_3^1-t_2''$ | 63,112 | 2 | | 1 | 918,15 | $l_2-o_3''$ |
| 51,936 | 4 | | 3 | 698,58 | $^3F_4^1-q_4''$ | 64,10 | | | 1 | 906,08 | $^5F_2-o_1'$ |
| 56,776 | 1 | | 1 | 629,78 | $^5P_3-u_4''$ | 66,743 | 5 | | 3 | 873,95 | $^5F_3-m_{1,2}'$ |
| 59,69 | | | 4 | 588,62 | $^5\overline{D}_4-r_3''$ | 68,286 | 2 | | 2 | 855,11 | $^3F_4'-o_3''$ |
| 64,833 | 4 | | 2 | 516,13 | $^5F_4-s_3'$ | 77,930 | 2 | | 1 | 738,38 | $^5P_3-n''$ |
| 78,267 | 0 | | | 327,92 | $\mathfrak{m}_1-u_4''$ | 79,853 | 3 | | 3 | 715,11 | $^3F_4^1-i''$ |
| 85,242 | 0 | | 1 | 217,05 | $^5\overline{D}_2-u_4''$ | 83,701 | 3 | | 3 | 668,90 | $^5F_3-l_3'$ |
| 86,375 | 4 | | 4 | 215,26 | $^5\overline{D}_3-t_2''$ | 88,112 | 2 | | 2 | 615,85 | $^5F_4-k_3'$ |
| 99,957 | 1 | | 1 | 027,99 | $^3P_2-r_3''$ | 96,638 | 3 | | 2 | 514,06 | $^5F_1-o_1'$ |
| 2700,578 | 1 | | 1 | 019,48 | $^5P_3-t_2''$ | 2901,890 | 1 | | 1 | 451,51 | $l_2-n_2''$ |
| 02,916 | 4 | | 2 | 36 987,45 | $^3F_3^1-r_3''$ | 02,223 | 1 | | 3 | 447,60 | $\mathfrak{q}_2-r_3''$ |
| 19,610 | 5 | | 4 | 760,51 | $^5\overline{D}_4-q_4''$ | 04,825 | 0 | | 1 | 416,77 | $^3F_3'-r_3''$ |
| | | | | | oder | 05,756 | 3 | | 3 | 405,64 | $^5F_2-n_3'$ |
| | | | | | $^5F_5-l_3'$ | 06,424 | 3 | | 2 | 397,83 | $^5\overline{D}_4-l_3''$ |
| 21,653 | 3 | | 2 | 732,83 | $l_2-t_2''$ | 12,555 | 0 | | 1 | 325,34 | $^5\overline{D}_2-n_2''$ |
| 22,760 | 3 | | 2 | 718,00 | $\mathfrak{m}_1-t_2''$ | 16,351 | 6 | | 10 | 280,74 | $^5F_4-j_4'$ |
| 30,416 | 2 | | 2 | 615,01 | $^5F_3-s_3'$ | 39,247 | 2 | | 1 | 013,72 | $^5F_1-n_2'$ |
| 31,028 | 2 | | 2 | 606,83 | $^5\overline{D}_2-t_2''$ | 40,057 | 3 | | 2 | 004,35 | $\mathfrak{u}_1-t_2''$ |
| 39,311 | 4 | | 3 | 496,08 | $^5\overline{D}_3-r_3''$ | 40,474 | 3 | | 2 | 33 999,50 | $^5\overline{D}_4-j_3''$ |
| 52,37 | | | 1 | 322,95 | $\mathfrak{q}_2-v_{2,3}''$ | 43,593 | 1 | | 1 | 963,47 | $^3P_2-m_2''$ |
| 54,70 | | | 1 | 292,24 | $^3F_3'-v_{2,3}''$ | 47,102 | 4 | | 3 | 923,02 | $^3F_3^1-m_2''$ |
| 62,400 | 2 | | 2 | 191,10 | $^3P_2-p_2''$ | 49,612 | 4 | | 3 | 894,17 | $^3F_4^1-c_4''$ |
| 64,005 | 1 | | 1 | 170,03 | $\mathfrak{p}_1-t_2''$ | 50,086 | 0 | | 1+ | 888,88 | $\mathfrak{p}_1-n_2''$ |
| 64,824 | 2 | | 1 | 159,31 | $^3F_3^1-q_4''$ | 52,599 | 2 | | 2 | 859,97 | $^5F_1-m_{1,2}'$ |

Es sei hervorgehoben, d
Grundtermkonfigurationen de
schiebungssatz in diesem Tei
nicht gilt, z. B. entsprechen sich
von $V^+$ und Ti usw. (vgl. Tabelle
wird, also auch nicht die aus ihn
für dieses Verhalten sind allgemei
suchen, daß die Stärke der Bindung
Atomoberfläche davon abhängt, in
die inneren Elektronenschalen abge

Tab

| | | |
|---|---|---|
| 22 $Ti^+$ | 23 $V^+$ | 24 $Cr^+$ |
| 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo |
| 72 $Hf^+$ | 73 $Ta^+$ | 74 $W^+$ |
| 90 Th | 91 Pa | 92 U |

Ta

| | | |
|---|---|---|
| 22 Ti | 23 V | 24 Cr |
| 40 $Zr^+$ | 41 $Nb^+$ | 42 $Mo^+$ |
| 72 Hf | 73 Ta | 74 W |
| 90 $Th^+$ | 91 $Pa^+$ | 92 $U^+$ |

Tabelle der ei

In Tabelle 8 sind die
sammengestellt. In der ersten S
die Messungen von Kayser und
Normalsystem, die von Meg
folgende Spalte enthält die $\nu_{va}$
binationen. (Große Buchstab
sind willkürliche Niveaubezeic
zahl $j$ als Index.) Man bea
wahlregel für $j$: $\Delta j = 0$

| | | …t. vac | Bezeichnung |
|---|---|---|---|
| | | 2 724,54 | $^3P_2-f_3''$ |
| | | 698,65 | $l_2-r_3'$ |
| | | 684,76 | $^5\overline{D}_3-i''$ |
| | | 683,15 | $m_1-k_2''$ |
| | | 572,65 | $^5\overline{D}_2-k_2''$ |
| | | 528,68 | $^3F_2-o_3''$ |
| | | 492,21 | $^3F_4^1-u_{3,4}'$ |
| | | 489,15 | $^5P_3-i_3''$ |
| | | 448,78 | $u_1-p_2''$ |
| | | 425,21 | $l_2-j_3''$ |
| | | 409,66 | $m_1-j_3''$ |
| | | 386,98 | $p_1-m_2''$ |
| | 1 | 373,45 | $^5\overline{D}_3-g_3''$ |
| | : | 362,14 | $^3F_4-j_3''$ |
| | : | 355,23 | $^3F_3^1-c_4''$ |
| | ) | 260,88 | $p_1-l_3''$ |
| | , | 256,29 | $^5F_4-d_4'$ |
| | < | 240,07 | $^5F_4-c_3'$ |
| | 1 | 202,49 | $l_2-i_3''$ |
| | 2 | 192,64 | $^5\overline{D}_3-f_3''$ oder $^3F_3^1-b_4''$ |
| | 2 | 177,93 | $^5P_3-g_3''$ |
| | 3 | 168,72 | $^5F_2-i_2'$ |
| | 1 | 161,58 | $^3F_4^1-s_3'$ |
| | | 144,73 | $m_2-t_2''$ |
| | 3 | 139,66 | $^3F_4-i_3''$ |
| | 3 | 125,52 | $l_2-h_1'$ |
| | 2 | 110,16 | $m_1-h_1''$ |
| | 2 | 062,07 | $s_2-n_2''$ oder $^3F_4'-h_1'$ |
| | 3 | 31 999,39 | $^5\overline{D}_2-h_1'$ oder $^5F_3-h_1'$ |
| | 2 | 997,34 | $^5P_3-f''$ |
| . | 4 | 981,17 | $^5F_3-g_3'$ oder $^5F_4-b_2'$ |
| : | 3 | 941,64 | $^3F_3^1-z_3'$ |
| 1 | | 891,11 | $l_2-g_3''$ |
| 1 | 4 | 828,28 | $^3F_4'-g_3''$ |
| 2 | 1 | 776,69 | $^5F_1-i_2'$ |
| 2 | 2 | 765,19 | $^5\overline{D}_2-g_3''$ |

| $\lambda$ | Intensität K | M | E | $\nu_{int,\,vac}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 3156,917 | 2 | | 1 | 31 668,62 | ${}^5P_3-c''_4$ |
| 59,003 | 4 | | 3 | 647,77 | ${}^3F'_4-f''_3$ |
| 60,036 | 4 | | 4 | 637,36 | ${}^5F_3-f'_2$ |
| 65,307 | 1 | | 1 | 584,70 | ${}^5\overline{D}_2-f''_3$ |
| 67,514 | 0 | | 1+ | 562,67 | $\mathfrak{p}_1-h''_1$ |
| 68,355 | 1 | | 2 | 554,30 | ${}^5\overline{D}_4-u'_{3,4}$ |
| 73,221 | 2 | | 2 | 505,89 | ${}^5P_3-b''_4$ |
| 78,843 | 1 | | 1 | 450,26 | ${}^5\overline{D}_3-z'_3$ |
| 81,312 | 0 | | 1 | 425,79 | $\mathfrak{w}_2-r''_3$ |
| 85,00 | | | 2 | 389,78 | ${}^3P_2-w'_3$ |
| 85,553 | 2 | | 1 | 383,97 | $\mathfrak{q}_2-m''_2$ |
| 86,161 | 4 | | 5 | 377,97 | ${}^5F_2-h'_1$ |
| 88,057 | 2 | | 2 | 359,27 | ${}^5F_2-g'_3$ |
| 88,463 | 5 | | 3 | 355,34 | ${}^5F_3-d'_4$ |
| 88,713 | 2 | | 2 | 352,88 | ${}^3F'_3-m''_2$ |
| 89,418 | 2 | | | 345,90 | ${}^5F_5-v_4$ |
| 90,088 | 4 | | 4 | 339,32 | ${}^5F_3-c'_3$ |
| 92,171 | 2 | | 3 | 318,90 | ${}^3F'_4-c''_4$ |
| 98,437 | 2 | | 2 | 257,52 | $\mathfrak{q}_2-l''_3$ |
| 3201,604 | 3 | | 3 | 226,68 | ${}^3F'_3-l''_3$ |
| 04,17 | | | 3 | 201,63 | ${}^5F_4-a'_3$ |
| 08,542 | 3 | | 1+ | 159,15 | $\mathfrak{v}_4-o''_3$ |
| 08,865 | 1 | | 1+ | 155,95 | ${}^3F_4-b''_4$ |
| 13,098 | 3 | | 3 | 114,84 | ${}^3F_4-a''_3$ |
| 14,475 | 2 | | 1 | 101,48 | ${}^3F'_3-k''_2$ |
| 16,641 | 4 | | 3 | 080,61 | ${}^5F_2-b'_2$ |
| 23,393 | 4 | | 5 | 015,55 | ${}^5F_2-f'_2$ |
| 26,497 | 5 | | 4 | 30 985,65 | ${}^5F_1-h'_1$ |
| 28,021 | 3 | | 3 | 971,07 | ${}^5P_3-x'_2$ |
| 28,651 | 4 | | 3 | 965,02 | ${}^3P_2-t'_2$ |
| 29,881 | 2 | | 2 | 953,33 | ${}^3F^1_3-u'_{3,4}$ |
| 32,881 | 4 | | 2 | 924,51 | ${}^3F^1_3-t'_2$ |
| 34,920 | 2 | | 2 | 905,02 | ${}^3F'_4-z'_3$ |
| 38,904 | 2 | | 2 | 867,06 | ${}^5F_2-{}^3D_1$ |
| 39,745 | 3 *d* | | 4 | 858,96 | $l_2-y'_1$ |
| 41,362 | 4 | | 4 | 843,64 | $\mathfrak{m}_1-y'_1$ |
| 42,978 | 2 | | 2 | 828,32 | ${}^3F'_3-j''_3$ |
| 46,380 | 0 | | | 795,95 | ${}^3F'_4-y'_1$ |
| 52,683 | 2 | | 1 | 736,33 | $\mathfrak{y}_2-t''_2$ |
| 53,038 | 1 | | 1 | 732,92 | ${}^5\overline{D}_2-y'_1$ |
| 54,674 | 4 | | 3 | 717,53 | ${}^5\overline{D}_4-q'_1$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | ${}^5F_2-c'_3$ |
| 58,176 | 3 | | 2 | 684,45 | $l_2-x'_2$ |
| 3259,811 | 4 | | 3 | 30 669,11 | $\mathfrak{m}_1-x'_2$ |
| 60,494 | 5 | | 5 | 662,71 | ${}^5P_3-w'_3$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | ${}^3P_2-s'_3$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | ${}^5F_4-{}^3G_3$ |
| 64,692 | 3 | | 3 | 623,27 | ${}^5F_1-f'_2$ |
| 64,808 | 2 | | 3 | 622,24 | ${}^3F^1_3-s'_3$ |
| 66,588 | 4 | | 3 | 605,56 | ${}^3F'_3-i''_3$ |
| 68,345 | 5 | | 5 | 588,99 | $\mathfrak{w}_2-p''_2$ |
| 73,217 | 5 | | 4 | 543,49 | ${}^3P_2-r'_1$ |
| 74,831 | 5 | | 4 | 528,48 | ${}^3F'_3-h'_1$ |
| 80,599 | 2 | | 3 | 474,80 | ${}^5F_1-{}^3D_1$ |
| 81,995 | 2 | | 2 | 461,80 | ${}^5\overline{D}_3-u'_{3,4}$ |
| 85,067 | 4 | | 3 | 433,34 | ${}^5\overline{D}_3-t'_2$ |
| 91,250 | 2 | | 1 | 376,12 | $l_2-w'_3$ |
| 94,269 | 6 | | 10 | 348,27 | ${}^5F_5-q_4$ |
| 96,252 | 4 | | 3 | 330,05 | $\mathfrak{w}_2-o''_3$ |
| 96,786 | 2 | | 3 | 325,08 | $\mathfrak{q}_2-c'_3$ |
| 98,096 | 3 | | 3 | 313,04 | ${}^3F'_4-w'_3$ |
| 98,559 | 4 | | 2 | 308,82 | ${}^3F'_2-k''_2$ |
| 99,479 | 2 | | 2 | 300,36 | ${}^5F_3-a'_3$ |
| 99,926 | 0 | | 1 | 296,23 | $\mathfrak{p}_1-y'_1$ |
| 3301,726 | 5 | | 8 | 279,72 | ${}^5F_5-{}^5G_5$ |
| 04,634 | 2 | | 1 | 253,15 | $\mathfrak{x}_1-p''_2$ |
| 04,772 | 0 | | 1 | 251,87 | ${}^5F_3-z_2$ |
| 04,948 | 2 | | 2 | 250,23 | ${}^5\overline{D}_2-w'_3$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | ${}^5F_5-o_4$ |
| 06,305 | 4 | | | 237,79 | ${}^5P_3-t'_2$ |
| 08,122 | 4 | | 2 | 221,25 | $\mathfrak{u}_1-m''_2$ |
| 08,751 | 0 | | 1 | 215,49 | ${}^3F^1_4-l'_3$ |
| 11,090 | 4 | | 2 | 194,15 | ${}^5F_4-w_3$ |
| 15,181 | 2 | | 3 | 156,90 | ${}^3P_2-q'_1$ |
| 15,365 | 3 | | 3 | 155,18 | ${}^5F_4-v_4$ |
| 16,523 | 6 | | 8 | 144,73 | $\mathfrak{q}_2-f''_3$ |
| 18,012 | 4 | | 3 | 131,19 | ${}^5\overline{D}_2-s'_3$ |
| 19,655 | 1 | | 1 | 116,21 | ${}^3F^1_3-q'_1$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | ${}^5F_3-y_2$ |
| 19,944 | 1 | | 1 | 113,67 | ${}^3F'_3-f''_3$ |
| 25,136 | 4 | | 3 | 066,60 | ${}^5F_1-b'_2$ |
| 28,583 | 2 | | 1 | 035,53 | ${}^3F'_2-j''_3$ |
| 34,764 | 0 | | | 29 979,79 | $l_2-u'_{3,4}$ |

| λ | Intensität K | M | E | $\nu_{int, vac}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 3335,822 | 4 | | 5 | 29 970,27 | $\mathfrak{u}_1-k_2''$ |
| 37,963 | 4 | | 3 | 951,06 | $l_2-t_2'$ |
| 44,666 | 4 | | 3 | 890,99 | $^5F_5-{}^5G_4$ |
| 47,748 | 4 | | 2 | 863,50 | $\mathfrak{w}_2-n_2''$ |
| 48,833 | 2 | | 2 | 853,86 | $^5\overline{D}_2-u_{3,4}'$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | $^5F_4-t_3$ |
| 52,060 | 4 | | 2 | 825,11 | $^5\overline{D}_2-t_2'$ |
| 53,122 | 1 | | 1 | 815,68 | $\mathfrak{q}_2-c_4''$ |
| 53,444 | 2 | | 2 | 812,84 | $^3F_2'-i_3''$ |
| 56,598 | 2 | | 1 | 784,77 | $^3F_3'-c_4''$ |
| 59,230 | 6 | | 5 | 761,45 | $^5F_3-{}^3G_3$ |
| 62,142 | 4 | | 3 | 735,71 | $^3F_2'-h_1'$ |
| 68,588 | 6 | | 8 | 678,78 | $^5F_2-a_3'$ |
| 71,990 | 4 | | 3 | 648,78 | $l_2-s_3'$ |
| 74,115 | 2 | | 2 | 630,07 | $^5F_2-z_2$ |
| 74,790 | 4 | | 3 | 624,18 | $^3P_2-p_2'$ |
| 75,036 | 2 | | 2 | 621,99 | $^3F_2'-b_4''$ |
| 76,186 | 1 | | 1 | 611,90 | $\mathfrak{q}_2-a_3''$ |
| 79,402 | 4 | | 2 | 583,79 | $^3F_3^1-p_2'$ |
| 79,747 | 4 | | 3 | 580,72 | $^3F_3'-a_3''$ |
| 80,301 | 4 | | 3 | 575,91 | $^3P_2-o_1'$ |
| 85,609 | 2 | | 2 | 529,53 | $l_2-r_1'$ |
| 85,838 | 2 | | 2 | 527,53 | $\mathfrak{x}_1-n_2''$ |
| 86,390 | 2 | | 2 | 522,82 | $^5\overline{D}_2-s_3'$ |
| 87,368 | 2 | | 2 | 514,20 | $\mathfrak{m}_1-r_1'$ |
| 88,849 | 4 | | 3 | 501,31 | $^3F_2'-g_3''$ |
| 89,639 | 4 | | 3 | 494,43 | $^5F_2-y_2$ |
| 91,042 | 2 | | 1 | 482,26 | $^5\overline{D}_4-m_{1,2}'$ |
| 96,967 | 4 | | | 430,81 | $t_0-h_1''$ |
| 3400,116 | 0 | | 1 | 403,54 | $^5\overline{D}_2-r_1'$ |
| 00,890 | 2 | | 1 | 396,90 | $\mathfrak{u}_1-h_1''$ |
| 01,878 | 3 | | 5 | 388,34 | $\mathfrak{p}_1-t_2'$ |
| 03,924 | 1 | | 1 | 370,73 | $^3F_3'-z_3'$ |
| 06,736 | 2 | | 2 | 346,43 | $^5F_4-{}^5G_3$ |
| 09,707 | 2 | | 2 | 320,78 | $^3F_2'-f_3''$ |
| 12,947 | 3 | | 2 | 292,96 | $\mathfrak{q}_2-y_1'$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | $^5F_3-w_3$ |
| 14,787 | 3 | | 2 | 277,26 | $^5\overline{D}_4-l_3'$ |
| 17,493 | 7 | | 20 | 254,05 | $^5F_3-v_4$ |
| 19,394 | 2 | | 2 | 237,80 | $^5F_1-z_2$ |
| 26,120 | 2 | | 2 | 180,38 | $\mathfrak{y}_2-p_2''$ |
| 28,790 | 2 | | 4 | 157,66 | $^5F_4-q_4$ |

| λ | Intensität K | M | E | $\nu_{int, vac}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 3430,568 | 0 | | 1 | 29 142,53 | $l_2-q_1'$ |
| 30,910 | 4 | | 5 | 139,65 | $^5F_2-{}^3G_3$ |
| 32,354 | 3 | | 2 | 127,42 | $\mathfrak{m}_1-q_1'$ |
| 33,406 | 5 | | 3 | 118,43 | $\mathfrak{q}_2-x_2'$ |
| 35,340 | 4 | | 3 | 102,08 | $^3F_3'-y_2$ |
| 36,237 | 0 | | | 094,46 | $^5F_3-{}^5S_2$ |
| 36,481 | 2 | | 2 | 092,43 | $^5\overline{D}_3-p_2'$ |
| 36,886 | 5 r | | 30 u, r | 088,96 | $^5F_4-{}^5G_5$ |
| 38,522 | 4 | | 5 | 075,17 | $^3P_2-n_2'$ |
| 40,361 | 4 | | 3 | 059,63 | $^5F_4-o_4$ |
| 43,309 | 2 | | 2 | 034,74 | $^3F_3^1-n_2'$ |
| 45,453 | 1 | | 1 | 016,71 | $^5\overline{D}_2-q_1'$ |
| 53,056 | 2 | | 2 | 28 952,78 | $^5F_3-t_3$ |
| 56,769 | 4 | | 3 | 921,72 | $\mathfrak{y}_2-o_3''$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | $^3P_2-m_{1,2}'$ |
| 59,736 | 2 | | 2 | 896,89 | $^5P_3-p_2'$ |
| 63,289 | 4 | | 3 | 867,28 | $^5F_3-{}^5G_2$ |
| 72,843 | 2 | | 2 | 787,92 | $^3F_2'-a_3''$ |
| 73,900 | 5 | | 5 | 779,13 | $^3F_3'-w_3'$ |
| 81,465 | 4 | | 5 | 716,58 | $^3P_2-l_3'$ |
| 83,463 | 2 | | 4 | 700,17 | $^5F_4-{}^5G_4$ |
| 86,360 | 2 | | 2 | 676,30 | $^3F_3'-l_3'$ |
| 86,948 | 2 | | 2 | 671,45 | $^5F_2-w_3$ |
| 94,410 | 3 | | 3 | 610,18 | $l_2-p_2'$ |
| 96,293 | 2 | | 2 | 594,79 | $\mathfrak{m}_1-p_2'$ |
| 98,103 | 1 | | 2 | 580,00 | $\mathfrak{p}_1-q_1'$ |
| 99,098 | 10 r | | 50 u | 571,83 | $^5F_5-{}^5G_6$ |
| 3502,578 | 2 | | 3 | 543,46 | $^5\overline{D}_3-n_2'$ |
| 09,870 | 2 | | 2 | 484,19 | $^5\overline{D}_2-p_2'$ |
| 11,30 | | | 1 | 472,58 | $^5F_2-{}^5S_2$ |
| 11,74 | | | 1 | 469,02 | $^3F_2'-y_1'$ |
| 14,649 | 4 | | 3 | 445,46 | $^5F_3-{}^5G_3$ |
| 14,911 | 1 | | 2 | 443,35 | $\mathfrak{v}_4-i_3''$ |
| 15,85 | | | 1 | 435,75 | $^5\overline{D}_2-o_1'$ |
| 22,14 | | | 1 | 384,97 | $\mathfrak{q}_2-t_2'$ |
| 25,04 | | | 1 | 361,64 | $\mathfrak{w}_1-m_2''$ |
| 25,95 | | | 1 | 354,32 | $^3F_3'-t_2'$ |
| 28,841 | 2 | | 5 | 331,02 | $^5F_2-t_3$ |
| 38,100 | 3 | | 5 | 256,89 | $^5F_3-q_4$ |
| 39,518 | 2 | | 4 | 245,55 | $^5F_2-{}^5G_2$ |
| 45,93 | | | 1+ | 194,50 | $^5P_3-m_{1,2}'$ |
| 47,136 | 1 | | 1 | 184,89 | $^5\overline{D}_3-l_3'$ |
| 50,420 | 2 | | 3 | 158,87 | $^5F_3-o_4$ |

| $\lambda$ | Intensität K | M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung | $\lambda$ | Intensität K | M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3554,002 | 1 | | 28 130,51 | $\mathfrak{u}_1-y'_1$ | 3717,152 | 4 | 4 | 26 895,82 | $^5\overline{D}_3-j'_4$ |
| 56,55 | | 1 | 110,34 | $\mathfrak{w}_2-k''_2$ | 25,115 | 4 | 3 | 838,21 | $^3P_2-i'_2$ |
| 60,01 | | 1 | 083,03 | $\mathfrak{q}_2-s'_3$ | 25,61 | | 1 | 834,69 | $t_0-r'_1$ |
| 60,32 | | 1 | 080,58 | $^5F_1-{}^5S_2$ | 27,077 | 4 r | 10 u | 824,10 | $^5F_4-{}^5\overline{F}_4$ |
| 63,97 | | 1 | 051,82 | $^3F'_3-s'_3$ | 28,170 | 5 r | 10+ u | 816,26 | $^5F_5-{}^5\overline{F}_5$ |
| 64,517 | 0 | 2 | 047,50 | $\mathfrak{p}_1-p'_2$ | 30,587 | 7 | 4 | 798,87 | $^5F_3-{}^5\overline{F}_3$ |
| 64,714 | 1 | 2 | 046,01 | $\mathfrak{m}_1-n'_2$ | 30,745 | 3 | 4 | 797,73 | $^3F^1_3-i'_2$ |
| 67,308 | 2 | 3 | 025,49 | $\mathfrak{y}_2-m''_2$ | 37,548 | 3 | 3 | 748,98 | $l_2-k'_3$ |
| 68,62 | | 1 | 015,21 | $^5F_5-{}^5\overline{F}_4$ | 42,435 | 5 | 10 | 714,04 | $^5F_2-{}^5\overline{F}_2$ |
| 71,910 | 1 | 2 | 27 989,42 | $^5P_3-l'_3$ | 44,10 | | 1 | 702,20 | $\mathfrak{y}_2-k''_2$ |
| 75,20 | | 1 | 963,66 | $\mathfrak{q}_2-r'_1$ | 44,367 | 2 | 2 | 700,27 | $^5P_3-j_4$ |
| 78,84 | | 1 | 935,22 | $^5\overline{D}_2-n'_2$ | 46,372 | 2 | 1 | 686,02 | $^5F'_4-k'_3$ |
| 84,32 | | 3 | 892,52 | $\mathfrak{m}_1-m'_{1,2}$ | 55,241 | 3 | 3 | 623,00 | $^5\overline{D}_2-k'_3$ |
| 89,370 | 4 | 5 | 853,29 | $^5F_1-{}^5G_2$ | 56,083 | 4 | 5 | 617,05 | $\mathfrak{v}_4-w'_3$ |
| 93,177 | 4 r | 20 | 823,84 | $^5F_2-{}^5G_3$ | 59,976 | 2 | 3 | 589,38 | $\mathfrak{w}_2-a''_3$ |
| 96,315 | 5 r | 20 | 799,48 | $^5F_3-{}^5G_4$ | | | | | oder |
| 98,64 | | 1 | 781,56 | $^5\overline{D}_2-m'_{1,2}$ | | | | | $^5\overline{D}_4-g'_3$ |
| 99,548 | 0 | 1 | 774,54 | $\mathfrak{x}_1-k''_2$ | 60,178 | 4 | 4 | 587,97 | $^5F_1-{}^5\overline{F}_1$ |
| 3606,297 | 1 | 1 | 722,48 | $^3F^1_3-k'_3$ | 73,306 | 0 | 1 | 495,47 | $\mathfrak{q}_2-n'_2$ |
| 08,862 | 2 | 2 | 702,82 | $l_2-l'_3$ | 77,723 | 3 | 3 | 464,55 | $^3F'_3-n'_2$ |
| 09,241 | 2 | 2 | 699,91 | $^5F_4-{}^5\overline{F}_3$ | 80,12 | | 2 | 447,75 | $t_0-\mathfrak{q}'_1$ |
| 17,090 | 4 | 3 | 639,81 | $^3F'_4-l'_3$ | 82,891 | 0 | 2 | 428,39 | $\mathfrak{y}_2-j''_3$ |
| 19,334 | 4 | 4 | 622,70 | $\mathfrak{v}_4-c''_4$ | 84,90 | | 1 | 414,36 | $\mathfrak{u}_1-q'_1$ |
| 20,426 | 4 | 3 | 614,31 | $\mathfrak{w}_2-i''_3$ | 86,193 | 5 | 10 | 405,36 | $^5F_2-{}^5D_1$ |
| 25,345 | 5 | 4 | 576,85 | $\mathfrak{q}_2-q'_1$ | 90,649 | 5 | 10+ | 374,30 | $^5F_3-{}^5D_3$ |
| 31,860 | 3 | 3 | 527,43 | $^3F^1_4-g'_3$ | 95,327 | 0 | 3 | 341,78 | $\mathfrak{q}_2-m'_{1,2}$ |
| 35,661 | 4 | 3 | 498,67 | $\mathfrak{p}_1-n'_2$ | 98,205 | 1 | 3 | 321,81 | $^5F_1-{}^5\overline{F}_2$ |
| 40,791 | 4 | 4 | 459,93 | $\mathfrak{v}_4-b''_4$ | 99,040 | 4 | 8+ | 316,00 | $^5F_4-{}^5D_3$ |
| 50,473 | 4 | 5 | 387,06 | $^3F^1_3-j'_4$ | 99,486 | 4 r | 8+ | 312,88 | $^5F_5-{}^5D_4$ |
| 56,112 | 2 | | 344,82 | $\mathfrak{p}_1-m'_{1,2}$ | 3800,41 | | 2 | 306,51 | $^5\overline{D}_3-i'_2$ |
| 57,315 | 2 | 2 | 335,78 | $^5F_3-{}^5\overline{F}_2$ | 05,56 | | 2 | 270,92 | $\mathfrak{w}_2-y'_1$ |
| 61,486 | 7 | 6 | 304,65 | $^5F_4-h_5$ | 12,874 | 3 | 4 | 220,57 | $^3F'_2-p'_2$ |
| 61,727 | 2 | 3 | 303,60 | $\mathfrak{w}_2-g''_3$ | 15,00 | | 3 | 205,93 | $\mathfrak{y}'_2-i''_2$ |
| 71,363 | 2 | 2 | 231,26 | $^5\overline{D}_3-k'_3$ | 19,184 | 2 | 4 | 177,26 | $^5F_2-{}^5\overline{F}_3$ |
| 72,525 | 2 | 2 | 222,59 | $\mathfrak{u}_1-t'_2$ | 19,90 | | 2 | 172,32 | $^5F'_2-o'_1$ |
| 75,408 | 3 | 2 | 201,26 | $\mathfrak{x}_1-h''_1$ | 25,075 | 1 | 4 | 136,89 | $\mathfrak{q}_2-l'_3$ |
| 83,730 | 1 | 1 | 139,77 | $\mathfrak{s}_2-r'_1$ | 26,24 | | 2 | 128,97 | $\mathfrak{y}_2-h'_1$ |
| 86,109 | 4 | 2 | 122,25 | $\mathfrak{w}_2-f''_3$ | 28,859 | 0 | 3 | 111,10 | $^5P_3-i'_2$ |
| 96,738 | 4 | 3 | 044,28 | $\mathfrak{q}_2-\mathfrak{p}'_2$ | 29,60 | | 2 | 106,05 | $^5F'_3-l'_3$ |
| 97,921 | 3 | 2 | 035,65 | $^5P_2-k'_3$ | 31,03 | | 2 | 096,44 | $\mathfrak{w}_2-x'_2$ |
| 3703,344 | 2 | 2 | 26 996,09 | $\mathfrak{q}_2-o'_1$ | 38,215 | 0 | 4 | 047,36 | $^3P_2-h'_1$ |
| 05,506 | 2 | 2 | 980,29 | $^5F_2-{}^5\overline{F}_1$ | 40,91 | | 3 | 029,13 | $^3P_2-g'_3$ |
| 09,23 | | 1 | 953,23 | $\mathfrak{y}_2-m''_2$ | | | | | |
| 6,323 | 3 | 2 | 901,83 | $^3F^1_4-d'_4$ | | | | | |

| λ | Intensität K | M | E | $\nu_{int, vac}$ | Bezeichnung | λ | Intensität K | M | E | $\nu_{int, vac}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3843,22 | | | 3 | 26 013,48 | $^5F_1-{}^5D_1$ | 4013,655 | 4 | | 3 | 24 908,83 | $^5\overline{D}_4-a'_2$ |
| 50,53 | | | 5 | 25 964,11 | $^5\overline{D}_4-d'_4$ | 13,871 | 2 | | 2 | 907,53 | $^5\overline{D}_2-h'_1$ |
| 52,94 | | | 1 | 947,87 | $^5\overline{D}_4-c'_3$ | 16,90 | | | 1 | 888,74 | $^5\overline{D}_2-g'_3$ |
| 54,80 | | | 2 | 935,29 | $\mathfrak{x}_1-y'_1$ | 19,699 | 2 | | 2 | 871,41 | $^5\overline{D}_3-d'_4$ |
| 60,84 | | | 3 | 894,79 | $\mathfrak{y}_2-g''_3$ | 21,146 | 3 | | 3 | 862,44 | $\mathfrak{y}_2-y'_1$ |
| 61,57 | | | 1+ | 889,84 | $\mathfrak{v}_4-s'_3$ | 22,327 | 5 | | 4 | 855,16 | $^5\overline{D}_3-c'_3$ |
| 64,96 | | | 1 | 867,20 | $t_0-o'_1$ | 24,001 | 4 | | 3 | 844,84 | $^5F_4-b_3$ |
| 67,965 | 1 | | 8 | 847,07 | $^3F^1_4-a'_3$ | 24,848 | 2 | | 2 | 839,59 | $^3F^1_4-w_3$ |
| 71,35 | | | 2 | 824,51 | $l_2-i'_2$ | 31,147 | 3 | | 3 | 800,73 | $^3F^1_4-v_4$ |
| 73,69 | | | 4 | 808,92 | $\mathfrak{m}_1-i'_2$ | 32,363 | 4 | | 3 | 793,28 | $^5F_2-{}^5D_3$ |
| 76,80 | | | 2 | 788,14 | $\mathfrak{w}_2-w'$ | 49,570 | 2 | | | 687,94 | $\mathfrak{y}_2-x'_2$ |
| 80,97 | | | 2 | 760,45 | $\mathfrak{x}_1-x'_2$ | 51,566 | 4 | | 5 | 675,76 | $^5P_3-d'_4$ |
| 82,15 | | | 3 | 752,62 | $^5F_2-{}^5D_2$ | 52,356 | 4 | | 4 | 670,95 | $l_2-f'_2$ |
| 87,962 | 2 | | 3 | 714,14 | $\mathfrak{y}_2-f''_3$ | 54,216 | 4 | | 5 | 659,64 | $^5P_3-c'_3$ |
| 90,350 | 4 | | 3 | 698,35 | $^5\overline{D}_2-i'_2$ | 54,86 | | | 1 | 655,74 | $\mathfrak{m}_1-f'_2$ |
| 92,366 | 4 | | 5 | 685,08 | $^3P_2-f'_2$ | 63,160 | 2 | | 2 | 605,38 | $\mathfrak{x}_1-r'_1$ |
| 94,387 | 2 | | 2 | 671,70 | $^3F'_2-n'_2$ | 64,616 | 4 | | 4 | 596,56 | $^5\overline{D}_3-b'_2$ |
| 98,500 | 3 | | 3 | 644,71 | $^3F^1_3-f'_2$ | 71,560 | 3 | | 3 | 554,58 | $\mathfrak{w}_2-q'_1$ |
| 3901,393 | 4 | | 4 | 625,65 | $^5F_4-{}^5\overline{F}_5$ | 76,900 | 5 | | 8 | 522,43 | $\mathfrak{l}_2-{}^3D_1$ |
| 15,000 | 4 | | 4 | 536,52 | $^3P_2-{}^3D_1$ | 79,440 | 1 | | 2 | 507,16 | $\mathfrak{m}_1-{}^3D_1$ |
| 21,060 | 4 | | 5 | 497,07 | $^5\overline{D}_3-g'_3$ | 85,567 | 5 | | 5 | 470,40 | $\mathfrak{p}_1-h'_1$ |
| 26,071 | 6 | | 10 | 464,53 | $^5F_5-D_4$ | 97,185 | 2 | | 3 | 401,01 | $^5P_3-b'$ oder $^5D_3$ |
| 35,50 | | | 1 | 403,53 | $^3P_2-d'_4$ | | | | | | |
| 38,045 | 3 | | 4 | 387,09 | $^3P_2-c'_3$ | | | | | | |
| 41,811 | 3 | | 3 | 362,88 | $^3F^1_3-d'_4$ | 97,965 | 4 | | 10 | 396,37 | $^5\overline{D}_2-{}^3D_1$ |
| 42,209 | 4 | | 3 | 360,31 | $^5F_1-{}^5D_2$ | 4101,906 | 4 | | 4 | 372,94 | $l_2-c'_3$ |
| 44,341 | 2 | | 3 | 346,61 | $^3F^1_3-c'_3$ | 02,438 | 2 | | 3 | 369,79 | $^5\overline{D}_4-{}^3G_3$ |
| 46,456 | 2 | | 2 | 333,13 | $\mathfrak{u}_1-n'_2$ | 06,065 | 0 | | 2 | 348,20 | $^3P_2-a'_3$ |
| 49,564 | 2 | | 3r | 313,12 | $^3F'_2-l'_3$ | 09,796 | 0 | | 2 | 326,11 | $^5F'_4-d'_4$ |
| 50,366 | 4 | | 3 | 307,94 | $^3F^1_4-{}^3G_3$ | 12,910 | 4 | | 8 | 307,71 | $^3F^1-a'_3$ |
| 51,351 | 4 | | 3 | 301,66 | $^5P_3-g'_4$ | 14,285 | 1 | | 2 | 299,63 | $^3P_2-z_2$ |
| 57,596 | 2 | | 2 | 261,64 | $\mathfrak{p}_1-i'_2$ | 18,678 | 2 | | 3 | 273,67 | $^5F_4-D_4$ |
| 69,936 | 2 | | 2 | 183,15 | $\mathfrak{q}_2-k'_3$ | 21,147 | 2 | | 5 | 259,13 | $^3F^1_3-z_2$ |
| 74,646 | 4 | | 3 | 153,31 | $^5\overline{D}_3-f'_2$ | 23,227 | 2 | | 4 | 246,89 | $^5\overline{D}_2-c'_3$ |
| 78,620 | 5 | | | 128,22 | $^3P_2-b'_2$ | 26,57 | | | 1 | 227,27 | $^3F'_3-i'_2$ |
| 79,591 | 4 | | 5 | 122,09 | $^5F_4-{}^5D_4$ | 27,611 | 2 | | 3 | 221,17 | $^5F_3-{}^5D_4$ |
| 85,011 | 5 | | 10 | 087,94 | $^3F^1_3-b'_2$ | 28,017 | 2 | | 3 | 218,76 | $\mathfrak{x}_1-q'_1$ |
| 89,344 | 2 | | 2 | 060,71 | $\mathfrak{w}_2-s'_3$ | 37,410 | 3 | | 3 | 163,81 | $^3P_2-y_2$ |
| 94,700 | 1 | | 1 | 027,50 | $\mathfrak{x}_1-t'_2$ | 44,335 | 4 | | 10 | 123,42 | $^3F^1_3-y_2$ |
| 96,136 | 4 | | 6 | 018,01 | $\mathfrak{m}_1-h'_1$ | 45,905 | 4 | | 8 | 114,28 | $l_2-b'_2$ |
| 96,650 | 2 | | 2 | 014,82 | $l_2-g'_3$ | 46,956 | 4 | | 8 | 108,18 | $\mathfrak{p}_1-f'_2$ |
| 4005,789 | 4 | | 4 | 24 957,77 | $^5P_3-f'_2$ | 48,530 | 1 | | 3 | 099,06 | $\mathfrak{m}_1-b'_2$ |
| 06,749 | 4 | | 4 | 951,78 | $^3F'_4-g'_3$ | 61,817 | 4 | | 4 | 022,12 | $\mathfrak{w}_2-p'_2$ |
| 08,422 | 2 | | 4 | 941,39 | $\mathfrak{w}_2-r'_1$ | 67,030 | 0 | | 3 | 23 992,09 | $^3F^1_4-{}^5G_3$ |

| $\lambda$ | Intensität K | Intensität M | Intensität E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 4167,666 | 5 | | 5 | 23 988,41 | ${}^5\overline{D}_2-b'_2$ |
| 70,218 | 2 | | 3 | 973,75 | $\mathfrak{w}_2-o'_1$ |
| 72,60 | | | 1 | 960,07 | $\mathfrak{p}_1-{}^3D_1$ |
| 89,639 | 0 | | 2 | 862,59 | ${}^5\overline{D}_4-v_4$ |
| 97,748 | 4 | | 4 | 816,50 | ${}^5\overline{D}_3-a'_3$ |
| 99,039 | 4 | | 4 | 809,18 | ${}^3P_2-{}^3G_3$ |
| 4200,069 | 7 | | 10 | 803,35 | ${}^3F^1_4-q_4$ |
| 06,178 | 4 | | 5 | 768,78 | ${}^3F^1_3-{}^3G_3$ |
| 12,240 | 5 | | 10 | 734,59 | ${}^3P_2-{}^5G_5$ |
| 17,438 | 7 | | 5 | 705,33 | ${}^3F^1_4-o_4$ |
| 20,838 | 4 | | 4 | 686,24 | $\mathfrak{x}_1-p'_2$ |
| 26,825 | 0 | | | 652,62 | $\mathfrak{y}_2-s'_3$ |
| 29,472 | 4 | | 3 | 637,87 | $\mathfrak{x}^1-o'_1$ |
| 30,470 | 6 | | 5 | 632,28 | ${}^5\overline{D}_3-y_2$ |
| 32,478 | 4 | | 3 | 621,06 | ${}^5P_3-a'_3$ |
| 41,231 | 6 | | 5 | 572,33 | ${}^5P_3-z_2$ |
| 43,228 | 6 | | 5 | 561,23 | ${}^5\overline{D}_4-t_3$ |
| 44,997 | 4 | | 3 | 551,41 | $\mathfrak{p}_1-b'_2$ |
| 48,304 | 2 | | 2 | 533,12 | $\mathfrak{y}_2-r'_1$ |
| 59,152 | 5 | | 4 | 473,13 | $\mathfrak{w}_2-n'_2$ |
| 60,166 | 3 | | 3 | 467,51 | $\mathfrak{q}_2-h'_1$ |
| 63,551 | 2 | | 2 | 448,91 | $\mathfrak{q}_2-g'_3$ |
| 65,766 | 2 | | 2 | 436,71 | ${}^3F'_3-h'_1$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | ${}^5P_3-y_2$ |
| 66,157 | 0 | | | 434,57 | ${}^3F'_2-i'_2$ |
| 77,415 | 2 | | 2 | 372,89 | ${}^5F_3-D_4$ |
| 82,357 | 2 | | 2 | 345,94 | ${}^3F^1_4-{}^5G_4$ |
| 84,502 | 6 | | 5 | 334,28 | $l_2-a'_3$ |
| 90,692 | 2 | | 1 | 300,63 | ${}^3F^1_3-w_3$ |
| 93,441 | 4 | | 4 | 285,71 | $l_2-z_2$ |
| 94,955 | 5 | | 4 | 277,47 | ${}^5\overline{D}_3-{}^3G_3$ |
| 96,090 | 5 | | 5 | 271,36 | ${}^3F'_4-a'_3$ |
| 97,887 | 8 | | 10 | 261,54 | ${}^3F^1_3-v_4$ |
| 4307,748 | 4 | | | 208,32 | ${}^5\overline{D}_2-a'_3$ |
| 16,792 | 2 | | 3 | 159,62 | ${}^5\overline{D}_2-z_2$ |
| 18,596 | 4 | | 3 | 150,02 | $l_2-y_2$ |
| 19,274 | 2 | | 1 | 146,43 | $\mathfrak{y}_2-q'_1$ |
| 20,045 | 5 | | 5 | 142,26 | ${}^3P_2-{}^5S_2$ |
| 20,972 | 0 | | 1 | 137,33 | $\mathfrak{x}_1-n'_2$ |
| 21,450 | 2 | | 1 | 134,76 | $\mathfrak{m}_1-y_2$ |
| 25,215 | 4 | | 4 | 114,60 | $\mathfrak{w}_2-l'_3$ |
| 26,987 | 4 | | 4 | 105,15 | $\mathfrak{q}_2-f'_2$ |
| 27,588 | 3 | | 3 | 101,95 | ${}^3F^1_3-{}^5S_2$ |
| 4328,712 | 2 | | 1 | 23 095,97 | $\mathfrak{u}_1-i'_2$ |
| 31,321 | 4 | | 3 | 082,06 | ${}^5P_3-{}^3G_3$ |
| 32,789 | 0 | | | 074,23 | ${}^3F'_3-f'_2$ |
| 36,584 | 2 | | 2 | 054,01 | ${}^5\overline{D}_4-{}^5G_3$ |
| 42,243 | 6 | | 5 | 023,97 | ${}^5\overline{D}_2-y_2$ |
| 46,640 | 4 | | 4 | 000,67 | ${}^3P_2-t_3$ |
| 49,868 | 5 | | 4 | 22 983,59 | $\mathfrak{x}_1-m'_{1,2}$ |
| 54,300 | 6 | | 5 | 960,21 | ${}^3F^1_3-t_3$ |
| 54,960 | 3 | | 3 | 956,73 | $\mathfrak{q}_2-{}^3D_1$ |
| 62,872 | 1 | | 1 | 915,12 | ${}^3P_2-{}^5G_2$ |
| 70,580 | 2 | | 2 | 874,71 | ${}^3F^1_3-{}^5G_2$ |
| 72,381 | 5 | | 10 | 865,30 | ${}^5\overline{D}_4-q_4$ |
| 83,530 | 2 | | 3 | 807,15 | $\mathfrak{q}_2-c'_3$ |
| 85,563 | 5 | | 4 | 796,60 | ${}^5\overline{D}_4-{}^5G_5$ |
| 85,823 | 5 | | 4 | 795,24 | $l_2-{}^3G_3$ |
| 90,614 | 6 | | 5 | 770,38 | ${}^5\overline{D}_3-v_4$ |
| 91,191 | 4 | | 3 | 767,37 | ${}^5\overline{D}_4-o_4$ |
| 97,956 | 4 | | 4 | 732,34 | ${}^3F'_4-{}^3G_3$ |
| 99,751 | 1 | | 2 | 723,09 | $\mathfrak{p}_1-z_2$ |
| 4410,207 | 6 | | 8 | 669,21 | ${}^5\overline{D}_2-{}^3G_3$ |
| 21,006 | 4 | | 3 | 613,79 | $\mathfrak{y}_2-p'_2$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | ${}^5P_3-w_3$ |
| 21,629 | 4 | | 4 | 610,62 | ${}^5\overline{D}_3-{}^5S_2$ |
| 26,182 | 1 | | 1 | 587,38 | $\mathfrak{p}_1-y_2$ |
| 28,624 | 4 | | 5 | 574,94 | ${}^5P_3-v_4$ |
| 30,478 | 1 | | 1 | 565,46 | $\mathfrak{y}_2-o'_1$ |
| 39,938 | 5 | | 8 | 517,45 | ${}^3F'_3-b'_2$ |
| 44,674 | 4 | | 3 | 493,45 | ${}^3P_2-{}^5G_3$ |
| 49,509 | 4 | | 5 | 468,94 | ${}^5\overline{D}_3-t_3$ |
| 60,209 | 6 | | 10 | 415,04 | ${}^5P_3-{}^5S_2$ |
| 66,511 | 2 | | 1 | 383,43 | ${}^5\overline{D}_3-{}^5G_2$ |
| 74,093 | 4 | | 4 | 345,52 | ${}^3F^1_4-{}^5F_3$ |
| 75,493 | 2 | | 1 | 338,53 | $t_0-h'_1$ |
| 82,194 | 2 | | 2 | 305,15 | $\mathfrak{u}_1-h'_1$ |
| 88,550 | 4 | | 3 | 273,50 | ${}^5P_3-t_3$ |
| 90,396 | 2 | | 3 | 264,32 | ${}^3F'_4-w_4$ |
| | | | | | oder |
| | | | | | ${}^3F^1_3-q_4$ |
| 98,16 | | 15 | | 225,09 | ${}^3F'_4-v_4$ |
| 4510,12 | | 8 | | 166,17 | ${}^3F^1_3-o_4$ |
| 11,20 | | 7 | | 160,87 | $\mathfrak{w}_2-k'_3$ |
| 16,27 | | 3 | | 135,99 | ${}^4D-\lambda_3$ |
| 16,90 | | 10 | | 132,91 | ${}^3F'_2-{}^3D_1$ |

| $\lambda$ | Intensität K M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung | $\lambda$ | Intensität K M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4517,82 | 10 | 22 128,40 | $l_2-{}^5S_2$ | 4731,34 | 10 | 21 129,76 | ${}^3F'_4-o_4$ |
| 20,94 | 9 | 113,13 | $\mathfrak{m}_1-{}^5S_2$ | 33,47 | 12 | 120,25 | ${}^5P_3-{}^5G_4$ |
| 30,85 | 8 | 064,73 | $\mathfrak{y}_2-n'_2$ | 43,66 | 1 | 074,91 | ${}^3P_2-{}^5D_1$ |
| 43,70 | 4 | 002,34 | ${}^5\overline{D}_2-{}^5S_2$ | 57,84 | 20 | 012,07 | ${}^5\overline{D}_4-h_5$ |
| 46,95 | 4 | 21 986,62 | $l_2-t_3$ | 69,30 | 9 | 20 961,59 | ${}^3F^1_4-{}^5D_3$ |
| 52,10 | 5 | 961,75 | ${}^5\overline{D}_3-{}^5G_3$ | 73,15 | 4 | 944,69 | ${}^3F'_2-a'_3$ |
| 54,51 | 50 | 950,14 | ${}^3F^1_4-h_5$ | 83,29 | 2 | 900,30 | $\mathfrak{x}_1-i'_2$ |
| 59,97 | 7 | 923,87 | ${}^3F'_4-t_3$ | 84,27 | 6 | 896,02 | ${}^3F'_2-z_2$ |
| 62,59 | 3 | 911,27 | $\mathfrak{y}_2-m'_{1,2}$ | 90,05 | 1 | 870,82 | $b_3-\eta_5$ |
| 64,69 | 5 | 901,20 | $l_2-{}^5G_2$ | 94,38 | 6 | 851,92 | ${}^5\overline{D}_3-{}^5\overline{F}_2$ |
| 67,92 | 1 | 885,67 | $\mathfrak{m}_1-{}^5G_2$ | 95,57 | 6 | 846,76 | ${}^3P_2-{}^5\overline{F}_3$ |
| 80,08 | 7 | 827,58 | $t_0-{}^3D_1$ | 98,43 | 5 | 834,34 | ${}^5\overline{D}_2-\mathfrak{n}_2$ |
| 84,45 | 30 | 806,78 | ${}^3F^1_3-{}^5G_4$ | 4804,87 | 8 | 806,42 | ${}^3F^1_3-{}^5\overline{F}_3$ |
| 87,09 | 4 | 794,23 | $\mathfrak{u}_1-{}^3D_1$ | 12,84 | 1 | 771,97 | ${}^5D_4-\vartheta_5$ |
| 91,11 | 6 | 775,16 | ${}^5\overline{D}_2-{}^5G_2$ | 13,23 | 2 | 770,29 | ${}^3F'_4-{}^5G_4$ |
| 91,58 | 2 | 772,93 | ${}^5\overline{D}_3-q_4$ | 14,71 | 2 | 763,90 | $\mathfrak{v}_4-{}^3D_1$ |
| 92,50 | 7 | 768,56 | $\mathfrak{q}_2-a'_3$ | 15,50 | 15 | 760,50 | ${}^3F'_2-y_2$ |
| 93,22 | 1 | 765,15 | ${}^5P_3-{}^5G_3$ | 17,33 | 3 | 752,62 | $\mathfrak{y}_2-k'_3$ |
| 99,10 | 15 | 737,33 | ${}^3F'_3-a'_3$ | 22,56 | 3 | 730,11 | ${}^3F'_3-w_4$ |
| 4601,75 | 6 | 724,77 | ${}^3F'_2-b'_2$ | 24,35 | 1 | 722,42 | $\mathfrak{q}_2-v_4$ |
| 02,81 | 3 | 719,77 | $\mathfrak{q}_2-z_2$ | 27,86 | 1 | 707,32 | ${}^5\overline{D}_2-{}^5G_4$ |
| 05,66 | 5 | 706,33 | $\mathfrak{y}_2-l'_3$ | 31,63 | 1 | 691,12 | ${}^3F'_3-v_4$ |
| 12,31 | 4 | 675,05 | ${}^5\overline{D}_3-o_4$ | 36,42 | 1 | 670,68 | ${}^5\overline{F}_5-\varkappa_4$ |
| 17,66 | 3 | 649,94 | ${}^3P_2-{}^5\overline{F}_1$ | 39,75 | 4 | 656,46 | ${}^5P_3-{}^5\overline{F}_2$ |
| 31,74 | 0 | 584,15 | $\mathfrak{q}_2-y_2$ | 44,54 | 9 | 636,04 | $l_2-{}^5\overline{F}_1$ |
| 33,17 | 1 | 577,49 | ${}^5P_3-q_4$ | 48,17 | 2 | 620,59 | $\mathfrak{m}_1-{}^5G_4$ |
| 35,66 | 10 | 565,89 | $\mathfrak{p}_1-{}^5S_2$ | 54,57 | 6 | 593,50 | ${}^5D_4-\eta_5$ |
| 38,40 | 3 | 553,17 | ${}^3F'_3-y_2$ | 63,09 | 3 | 557,35 | $\mathfrak{u}_1-z_2$ |
| 54,31 | 10 | 479,46 | $l_2-{}^5G_3$ | 69,16 | 25 | 531,69 | ${}^5\overline{D}_4-{}^5\overline{F}_4$ |
| | | | oder | 74,33 | 3 | 509,92 | ${}^5\overline{D}_2-{}^5\overline{F}_1$ |
| | | | ${}^5P_3-o_4$ | 94,22 | 1 | 426,58 | $\mathfrak{w}_2-g'_3$ |
| 56,42 | 3 | 469,73 | ${}^3F^1_4-{}^5\overline{F}_4$ | 95,28 | 6 | 422,16 | ${}^3P_2-{}^5D_2$ |
| 62,51 | 2 | 441,69 | ${}^4D-\eta_5$ | 95,60 | 12 | 420,81 | $\mathfrak{q}_2-t_3$ |
| 69,96 | 8 | 407,50 | ${}^5\overline{D}_4-{}^5\overline{F}_3$ | 99,23 | 6 | 405,70 | ${}^3F'-{}^3G_3$ |
| 74,62 | 9 | 386,17 | $\mathfrak{u}_1-b'_2$ | 4901,06 | 3 | 398,09 | $\mathfrak{p}_1-n_2$ |
| 75,19 | 1 | 383,56 | ${}^3P_1-{}^5\overline{F}_2$ | 03,05 | 15 | 389,77 | ${}^3F'_3-t_3$ |
| 81,79 | 10 | 353,38 | ${}^5\overline{D}_2-{}^5G_3$ | 05,01 | 4 | 381,62 | ${}^3F^1_3-{}^5D_2$ |
| 84,02 | 10 | 343,21 | ${}^3F^1_3-{}^5\overline{F}_2$ | 07,88 | 8 | 369,71 | $l_2-{}^5\overline{F}_2$ |
| 90,11 | 15 | 315,51 | ${}^5\overline{D}_3-{}^5G_4$ | 11,58 | 3 | 354,37 | $\mathfrak{m}_1-{}^5\overline{F}_2$ |
| 4707,65 | 1 | 236,11 | $\mathfrak{w}_2-i'_4$ | 13,26 | 2 | 347,42 | ${}^5P_3-{}^5D_1$ |
| 09,48 | 35 | 227,86 | ${}^3F'_4-q_4$ | 21,08 | 12 | 315,08 | ${}^5\overline{D}_3-{}^5\overline{F}_3$ |
| 16,04 | 4 | 198,30 | ${}^3F'_3-{}^3G_3$ | 23,70 | 1 | 304,28 | ${}^3F'_3-{}^5G_2$ |
| 24,79 | 3 | 159,05 | ${}^3F'_4-{}^5G_5$ | 31,72 | 0 | 271,27 | ${}^3F^1_4-{}^5\overline{F}_5$ |
| 26,23 | 0 | 152,60 | $b_3-i_{2,4}$ | 38,43 | 10 | 243,73 | ${}^5\overline{D}_2-{}^5\overline{F}_2$ |

| $\lambda$ | Intensität K M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung | $\lambda$ | Intensität K M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4968,87 | 7 | 20 119,71 | $^5P_3-{}^5\bar{F}_3$ | 5171,02 | 40 | 19 333,16 | $^5\bar{D}_4-{}^5\bar{F}_5$ |
| 76,18 | 9 | 090,17 | $^5\bar{F}_5-\eta_5$ | 84,72 | 2 | 282,09 | $^5\bar{D}_2-{}^5D_2$ |
| 80,35 | 9 | 073,31 | $\mathfrak{p}_1-{}^5F_1$ | 95,01 | 10 | 243,90 | $^5P_3-{}^5\bar{F}_4$ |
| 83,44 | 4 | 060,87 | $l_2-{}^5D_1$ | 97,05 | 2 | 236,39 | $^3F'_3-{}^5G_4$ |
| 87,25 | 5 | 045,50 | $\mathfrak{m}_1-{}^5D_1$ | 5214,07 | 3 | 173,55 | $^5\bar{F}_4-\iota_{3,4}$ |
| 92,73 | 7 | 023,55 | $^5\bar{D}_4-{}^5D_3$ | 36,95 | 2 | 089,80 | $^3F_2-{}^5G_3$ |
| 5014,32 | 0 | 19 937,36 | $^3F'_2-w_4$ | 42,37 | 7 | 069,85 | $^5\bar{F}_4-\vartheta_5$ |
| 14,95 | 8 | 934,85 | $\mathfrak{w}_2-{}^3D_1$ | 51,63 | 8 | 036,42 | $\mathfrak{v}_4-{}^3G_3$ |
| | | | oder | 80,81 | 4 | 18 931,22 | $^5\bar{D}_3-{}^5D_3$ |
| | | | $^5\bar{D}_2-{}^5D_1$ | 84,08 | 10 | 919,51 | $^3F^1_4-D_4$ |
| 15,99 | 0 | 930,68 | $^3F^1_3-{}^5\bar{F}_4$ | 91,16 | 6 | 894,20 | $^3F'_4-{}^5\bar{F}_4$ |
| 20,31 | 2 | 913,54 | $\mathfrak{q}_2-{}^5G_3$ | 91,89 | 1 | 891,59 | $^5\bar{F}_4-\eta_5$ |
| 26,17 | 8 | 890,32 | $^5\bar{D}_3-{}^5D_2$ | 5309,26 | 20 | 829,80 | $^5\bar{D}_4-{}^5D_4$ |
| 28,16 | 6 | 882,45 | $^3F_3-{}^5G_3$ | 16,57 | 1 | 803,88 | $\mathfrak{q}_2-{}^5\bar{F}_2$ |
| 40,74 | 6 | 832,85 | $l_2-{}^5\bar{F}_3$ | 25,37 | 0 | 772,82 | $^3F'_3-{}^5\bar{F}_2$ |
| 41,97 | 2 | 828,02 | $\mathfrak{y}_2-i'_2$ | 32,92 | 6 | 746,25 | $\mathfrak{w}_2-a'_3$ |
| 47,30 | 6 | 807,08 | $\mathfrak{p}_1-{}^5\bar{F}_2$ | 35,92 | 10 | 735,71 | $^5P_3-{}^5D_3$ |
| 52,94 | 4 | 784,97 | $\mathfrak{w}_2-c'_3$ | 43,30 | 1 | 709,84 | $^5\bar{F}_3-\lambda_3$ |
| 57,33 | 30 | 767,76 | $^3F^1_4-{}^5D_4$ | 46,79 | 2 | 697,63 | $\mathfrak{w}_2-z_2$ |
| 62,65 | 4 | 747,01 | $\mathfrak{x}_1-f'_2$ | 77,83 | 10 | 589,71 | $h_5-\vartheta_5$ |
| 72,97 | 7 | 706,84 | $^5\bar{D}_2-{}^5\bar{F}_3$ | 84,11 | 1 | 568,03 | $\mathfrak{v}_4-w_3$ |
| 76,07 | 5 | 694,81 | $^5P_3-{}^5D_2$ | 85,88 | 7 | 561,93 | $\mathfrak{w}_2-y_2$ |
| 76,34 | 7 | 693,76 | $^3F'_3-q_4$ | 88,61 | 2 | 552,53 | $^5\bar{D}_4-b_3$ |
| 79,45 | 5 | 681,71 | $^5D_3-\iota_{3,4}$ | 95,38 | 2 | 529,23 | $\mathfrak{v}_4-v_4$ |
| 5100,84 | 2 | 599,16 | $\mathfrak{x}_1-{}^3D_1$ | 5405,27 | 2 | 495,33 | $\mathfrak{q}_2-{}^5D_1$ |
| 01,36 | 5 | 597,17 | $^3F'_2-t_3$ | 18,85 | 6 | 448,99 | $l_2-{}^5D_3$ |
| 01,72 | 3 | 595,74 | $^3F'_3-o_4$ | 29,93 | 0 | 411,32 | $h_5-\eta_5$ |
| 04,38 | 0 | 585,57 | $^5\bar{F}_4-\lambda_3$ | 40,18 | 2 | 376,64 | $\mathfrak{y}_2-e'_3$ |
| 07,07 | 8 | 575,26 | $\mathfrak{v}_4-a'_3$ | 44,63 | 1 | 361,62 | $\mathfrak{x}_1-z_2$ |
| 19,87 | 1 | 526,33 | $\mathfrak{w}_2-b'_2$ | 56,13 | 8 | 322,93 | $^5\bar{D}_2-{}^5D_3$ |
| 23,74 | 4 | 511,58 | $^3F_2-{}^5G_2$ | 72,84 | 2 | 266,98 | $\mathfrak{q}_2-{}^5\bar{F}_3$ |
| 27,25 | 5 | 498,23 | $\mathfrak{q}_2-{}^5D_1$ | 82,16 | 1 | 235,94 | $^3F'_3-{}^5\bar{F}_3$ |
| 29,27 | 1 | 490,52 | $^3F^1_4-b_3$ | 83,24 | 2 | 232,34 | $\mathfrak{u}_1-n_2$ |
| 34,17 | 6 | 471,92 | $^5\bar{F}_4-\varkappa_4$ | 84,33 | 10 | 228,71 | $^3F^1_3-{}^5D_4$ |
| 36,55 | 25 | 462,90 | $^3P_2-{}^5D_3$ | 84,66 | 4 | 227,63 | $\mathfrak{v}_4-t_3$ |
| 42,76 | 8 | 439,41 | $^5\bar{D}_3-{}^5\bar{F}_4$ | 85,11 | 1 | 226,12 | $\mathfrak{x}_1-y_2$ |
| 47,24 | 10 | 422,49 | $^3F^1_3-{}^5D_4$ | 90,78 | 0 | 207,31 | $\mathfrak{w}_2-{}^3G_3$ |
| | | | oder | 5501,04 | 5 | 173,33 | $^5\bar{F}_2-\lambda_2$ |
| | | | $\mathfrak{m}_1-h_5$ | 17,86 | 3 | 117,94 | $\mathfrak{y}_2-b'_2$ |
| 51,06 | 8 | 408,09 | $l_2-{}^5D_2$ | 56,51 | 3 | 17 991,92 | $^3P_2-b_3$ |
| 53,19 | 4 | 400,07 | $\mathfrak{u}_1-{}^5S_2$ | 59,75 | 12 | 981,44 | $^5\bar{D}_4-D_4$ |
| 54,58 | 2 | 394,84 | $\mathfrak{q}_4-n_2$ | 69,02 | 4 | 951,52 | $^3F^1_3-b_3$ |
| 55,12 | 12 | 392,77 | $\mathfrak{m}_1-{}^5D_2$ | 72,26 | 1 | 941,08 | $t_0-{}^5F_1$ |
| 59,98 | 5 | 374,55 | $^3F'_4-h_5$ | 5603,14 | 4 | 842,20 | $\mathfrak{q}_2-{}^5D_2$ |

| λ | Intensität K M E | $\nu_{int,\ vac}$ | Bezeichnung | λ | Intensität K M E | $\nu_{int,\ vac}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5603,56 | 5 | 17 840,86 | $^3F_3' - h_5$ | 5973,44 | 9 | 16 736,15 | $q_4 - \vartheta_5$ |
| 36,23 | 35 | 737,45 | $^5\overline{D}_3 - {}^5D_4$ | 88,67 | 5 | 693,57 | $^5P_3 - D_4$ |
| 41,66 | 3 | 720,38 | $\mathfrak{v}_4 - {}^5G_3$ | 93,65 | 6 | 679,70 | $\mathfrak{u}_1 - {}^5D_2$ |
| 45,04 | 0 | 709,77 | $^5G_4 - \lambda_3$ | 6003,87 | 2 | 651,32 | $^5G_3 - \iota_{3,4}$ |
| 49,55 | 3 | 695,64 | $^3F_4' - {}^5\overline{F}_5$ | 12,83 | 2 | 626,51 | $h_5 - \eta_5$ |
| 99,06 | 20 | 541,89 | $^5P_3 - {}^5D_4$ | 37,73 | 1 | 557,94 | $q_4 - \eta_5$ |
| 99,57 | 3 | 540,31 | $\mathfrak{w}_2 - {}^5S_2$ | 57,50 | 1 | 503,91 | $^5D_2 - \zeta_2$ |
| 5702,36 | 4 | 531,74 | $\mathfrak{v}_4 - q_4$ | 80,15 | 4 | 442,42 | $t_3 - \varkappa_4$ |
| 24,81 | 4 | 463,00 | $\mathfrak{v}_4 - {}^5G_5$ | 90,58 | 6 | 414,27 | $^5S_2 - \lambda_3$ |
| 25,73 | 4 | 459,90 | $^5\overline{D}_3 - b_3$ | 6116,76 | 5 | 344,00 | $^3F_4' - D_4$ |
| 31,30 | 0 | 443,21 | $^3F_2' - {}^5\overline{F}_3$ | 50,10 | 1 | 255,40 | $v_4 - \lambda_3$ |
| 34,43 | 1 | 433,69 | $\mathfrak{v}_4 - o_4$ | 85,89 | 1 | 161,35 | $^5F_4 - \varepsilon_3$ |
| 45,99 | 5 | 398,63 | $\mathfrak{w}_2 - t_3$ | 92,58 | 5 | 143,90 | $t_3 - \iota_{3,4}$ |
| 52,02 | 4 | 380,39 | $^3F_3^{1} - D_4$ | 17,48 | 2 | 079,24 | $^5\overline{F}_5 - \beta_4$ |
| 56,83 | 4 | 365,87 | $t_3 - {}^5D_1$ | 19,55 | 1 | 073,89 | $\mathfrak{v}_4 - {}^5\overline{F}_3$ |
| | | | oder | 25,23 | 5 | 059,23 | $^3F_2' - {}^5D_3$ |
| | | | $a_3' - \pi_2$ | 52,06 | 4 | 15 990,30 | $\mathfrak{y}_2 - t_3$ |
| 66,10 | 1 | 337,93 | $\mathfrak{y}_2 - a_3'$ | 85,77 | 1 | 904,54 | $\mathfrak{y}_2 - {}^5G_2$ |
| 67,91 | 5 | 332,49 | $\mathfrak{u}_1 - {}^5D_1$ | 6306,81 | 1 | 851,50 | $^5D_1 - \zeta_2$ |
| 74,38 | 4 | 313,08 | $\mathfrak{w}_2 - {}^5G_2$ | 10,38 | 0 | 842,54 | $v_4 - \iota_{3,4}$ |
| 82,36 | 3 | 289,19 | $\mathfrak{y}_2 - z_2$ | 48,39 | 1 | 747,68 | $^3G_3 - \lambda_3$ |
| 90,57 | 2 | 264,69 | $^5P_3 - b_3$ | 51,89 | 2 | 739,01 | $v_4 - \vartheta_5$ |
| 98,84 | 1 | 240,07 | $\mathfrak{m}_1 - {}^5D_4$ | 76,43 | 5 | 678,42 | $\mathfrak{v}_4 - h_5$ |
| 5800,02 | 1 | 236,56 | $o_4 - \varkappa_4$ | 84,65 | 4 | 658,24 | $^3F_3' - {}^5D_4$ |
| 10,86 | 1 | 204,39 | $\mathfrak{x}_1 - {}^5S_2$ | 6404,85 | 0 | 608,85 | $^5D_3 - \delta_4$ |
| 14,99 | 10 | 192,17 | $^3F_4' - {}^5D_4$ | 32,11 | 1 | 542,69 | $^5\overline{F}_2 - \zeta_2$ |
| 28,06 | 4 | 153,64 | $\mathfrak{y}_2 - y_2$ | 44,81 | 9 | 512,07 | $^5D_3 - \gamma_4$ |
| 33,21 | 5 | 138,49 | $q_4 - \varkappa_4$ | 56,90 | 1 | 483,04 | $\mathfrak{y}_2 - {}^5G_3$ |
| 74,38 | 1 | 018,38 | $^3F_2' - {}^5D_2$ | 61,19 | 1 | 472,76 | $\mathfrak{w}_2 - {}^5D_1$ |
| 86,61 | 1 | 16 983,00 | $b_3 - \gamma_4$ | 72,54 | 2 | 445,62 | $\mathfrak{x}_1 - {}^5\overline{F}_2$ |
| 88,38 | 1 | 977,90 | $l_2 - b_3$ | 86,65 | 3 | 412,02 | $\mathfrak{q}_2 - b_3$ |
| 88,77 | 2 *h* | 976,78 | $\mathfrak{x}_1 - {}^5G_2$ | 96,44 | 6 | 388,81 | $^5D_3 - \beta_4$ |
| 93,63 | 2 | 962,78 | $\mathfrak{m}_1 - b_3$ | 99,75 | 0 | 380,97 | $^3F_3' - b_3$ |
| 5902,30 | 1 | 937,87 | $o_4 - \iota_{3,4}$ | 6540,24 | 4 | 285,76 | $^5\overline{F}_3 - \varepsilon_3$ |
| 19,33 | 9 | 889,12 | $^5\overline{D}_3 - D_4$ | 44,27 | 3 | 276,34 | $^5\overline{F}_1 - \zeta_2$ |
| 21,17 | 12 | 883,31 | $\mathfrak{q}_2 - {}^5D_3$ | 77,99 | 1 | 198,03 | $\mathfrak{v}_4 - {}^5\overline{F}_4$ |
| 29,62 | 0 | 859,82 | $b_3 - \beta_4$ | 6620,41 | 1 | 100,63 | $^5\overline{F}_4 - \delta_4$ |
| 32,37 | 6 | 852,01 | $^5\overline{D}_2 - b_3$ | 63,16 | 9 | 003,75 | $^5\overline{F}_4 - \gamma_4$ |
| | | | oder | 6718,27 | 6 | 14 880,69 | $^5\overline{F}_4 - \beta_4$ |
| | | | $^3F_3'' - {}^5D_3$ | 38,09 | 1 | 836,91 | $\mathfrak{y}_2 - {}^5G_4$ |
| 36,68 | 4 | 839,78 | $q_4 - \iota_{3,4}$ | 56,53 | 5 | 796,42 | $a_3' - \iota_{3,4}$ |
| 38,58 | 1 | 834,39 | $o_4 - \vartheta_5$ | 6805,52 | 2 | 689,90 | $\mathfrak{v}_4 - {}^5D_3$ |
| 48,90 | 0 | 805,20 | $h_5 - \vartheta_5$ | 38,01 | 2 | 620,12 | $h_5 - \delta_4$ |
| 51,14 | 4 | 798,85 | $\mathfrak{y}_2 - {}^3G_3$ | 52,92 | 0 | 588,30 | $^3F_2' - b_3$ |

| $\lambda$ | Intensität K M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|
| 6883,50 | 1 | 14 523,48 | $h_5-\gamma_4$ |
| 6926,70 | 1 | 432,91 | $^5G_3-\zeta_2$ |
| 28,71 | 0 | 428,73 | $l'_2-\lambda_3$ |
| 98,23 | 1 | 285,39 | $^5G_4-\varepsilon_3$ |
| 7027,93 | 10 | 225,04 | $^5\overline{F}_3-\delta_4$ |
| 61,17 | 5 | 158,07 | $n_2-\varepsilon_3$ |
| 7120,62 | 1 $h$ | 039,85 | $d'_4-\varkappa_4$ |
| 35,20 | 1 | 011,17 | $^5G_2-\zeta_2$ |
| 40,82 | 1 | 000,13 | $\mathfrak{v}_4-{}^5\overline{F}_5$ |
| 78,94 | 0 | 13 925,79 | $o_4-\varepsilon_3$ |
| | | | oder |
| | | | $t_3-\zeta_2$ |
| 7212,57 | 1 | 860,87 | $\mathfrak{w}_2-{}^5D_3$ |
| 25,32 | 1 | 836,41 | $\mathfrak{y}_2-{}^5\overline{F}_3$ |
| 29,83 | 1 | 827,78 | $q_4-\varepsilon_3$ |
| 7329,80 | 1 | 639,18 | $^5G_3-\varepsilon_3$ |
| 7407,52 | 1 | 496,08 | $\mathfrak{v}_4-{}^5D_4$ |
| 7559,62 | 8 | 224,54 | $^5G_4-\delta_4$ |
| 7612,99 | 3 | 131,84 | $t_3-\varepsilon_3$ |
| 21,52 | 6 | 117,13 | $^3G_3-\zeta_2$ |
| 87,48 | 2 | 004,60 | $^5G_4-\beta_4$ |
| 7770,93 | 0 | 12 864,93 | $o_4-\delta_4$ |
| 91,87 | 8 | 830,36 | $v_4-\varepsilon_3$ |
| 7815,41 | 0 | 791,55 | $w_3-\varepsilon_3$ |
| 29,84 | 2 | 768,15 | $o_4-\gamma_4$ |
| 30,52 | 0 | 767,04 | $q_4-\delta_4$ |
| 33,40 | 2 | 762,35 | $y_2-\zeta_2$ |
| 47,82 | 7 | 738,89 | $p_5-\gamma_4$ |
| 90,39 | 5 | 670,16 | $q_4-\gamma_4$ |
| 7904,15 | 0 | 648,11 | $\mathfrak{v}_4-D_4$ |
| 06,15 | 1 | 644,91 | $o_4-\beta_4$ |
| 17,58 | 0 | 626,64 | $z_2-\zeta_2$ |
| 24,46 | 5 | 615,69 | $h_5-\beta_4$ |
| 48,15 | 3 | 578,09 | $^5G_4-\delta_4$ |
| | | | oder |
| | | | $a'_3-\zeta_2$ |
| 67,89 | 3 | 546,92 | $q_4-\beta_4$ |
| 8112,50 | 3 | 323,26 | $^3G_3-\varepsilon_3$ |
| 8348,99 | 2 | 11 974,22 | $t_3-\gamma_4$ |
| 52,95 | 2 | 968,53 | $y_2-\varepsilon_3$ |
| 8435,76 | 1 | 851,04 | $t_3-\beta_4$ |
| 48,57 | 0 | 833,07 | $z_2-\varepsilon_3$ |
| 73,64 | 2 | 798,06 | $b'_2-\zeta_2$ |

## Nachtrag:

| $\lambda$ | Intensität K | M | E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 3207,751 | | 0 | | 31 166,82 | $^5D_3-x'_2$ |
| 3579,923 | 0 | | 3 | 27 926,80 | $^5F_3-n_2$ |
| 3714,788 | 1 | | 1 | 26 912,90 | $^5F_1-n_2$ |
| 4073,147 | 2 | | 4 | 24 545,00 | $^5\overline{D}_2-f'_2$ |
| 4121,287 | 2 | | | 258,30 | $\mathfrak{q}_2-i'_2$ |
| 82,807 | 1 | | 2 | 23 901,61 | $^5\overline{D}_4-\omega_3$ |
| 4549,42 | | 3 | | 21 974,69 | $^3P_2-n_2$ |
| 57,82 | | 0 | | 934,20 | $^3F^1_3-n_2$ |
| 4628,32 | | 3 | | 600,09 | $n_2-\tau_2$ |
| 62,28 | | 1 $h$ | | 442,75 | $^5\overline{D}_3-n_2$ |
| 95,28 | | 2 | | 292,04 | $^5D_2-\pi_2$ |
| 4705,17 | | 1 | | 247,30 | $^5P_3-n_2$ |
| 42,21 | | 0 | | 081,35 | $h_5-\tau_2$ |
| 49,81 | | 1 | | 21 047,63 | $^5D_2-\mu_2$ |
| 90,82 | | 1 | | 20 867,46 | $^5\overline{F}_3-\pi_2$ |
| 4838,16 | | 2 | | 663,25 | $^5\overline{F}_3-\nu_{2,3,4}$ |
| 38,99 | | 8 | | 659,71 | $^5G_2-\tau_2$ |
| 75,97 | | 1 $h$ | | 503,02 | $n_2-\sigma_2$ |
| 87,55 | | 1 | | 454,46 | $^5\overline{F}_2-\varrho_{2,3}$ |
| 92,84 | | 2 | | 432,35 | $^5S_2-\tau_2$ |
| 4901,85 | | 3 | | 394,80 | $^5D_1-\mu_2$ |
| 17,35 | | 2 | | 330,50 | $^5\overline{F}_2-\pi_2$ |
| 77,21 | | 1 | | 086,01 | $^5\overline{F}_2-\mu_2$ |
| 5032,96 | | 1 | | 19 863,73 | $n_2-\varrho_{2,3}$ |
| 84,00 | | 1 | | 664,10 | $^5G_4-\varepsilon_4$ |
| 5154,58 | | 2 | | 394,84 | $\mathfrak{q}_2-n_2$ |
| 78,64 | | 1 $h$ | | 304,72 | $o_4-\varepsilon_4$ |
| 86,52 | | 1 | | 275,40 | $h_5-\varepsilon_4$ |
| 5224,13 | | 1 | | 136,62 | $\omega_3-\sigma_2$ |
| 57,06 | | 8 | | 016,76 | $^5G_3-\nu_{2,3,4}$ |
| 5317,92 | | 1 | | 18 799,11 | $^5G_2-\pi_2$ |
| 42,22 | | 1 | | 713,63 | $t_3-\pi_2$ |
| 47,20 | | 0 | | 696,20 | $^5S_2-\varrho_{2,3}$ |
| 5401,39 | | 7 | | 508,61 | $t_3-\nu_{2,3,4}$ |
| 58,90 | | 1 | | 313,65 | $y_2-\sigma_2$ |
| 96,70 | | 5 | | 187,70 | $e'_3-\tau_2$ |
| 99,66 | | 2 | | 177,92 | $z_2-\sigma_2$ |
| 5501,86 | | 1 | | 170,62 | $\omega_3-\varepsilon_4$ |
| 02,20 | | 0 | | 169,49 | $\omega_3-\nu_{2,3,4}$ |
| 42,32 | | 1 | | 037,97 | $^3D_1-\tau_2$ |
| 44,96 | | 1 | | 029,39 | $^3G_3-\varrho_{2,3}$ |
| 5647,87 | | 3 | | 17 700,90 | $^3G_3-\nu_{2,3,4}$ |
| 81,52 | | 1 | | 596,06 | $^5\overline{F}_3-\varkappa_4$ |

| $\lambda$ | Intensität K M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung | $\lambda$ | Intensität K M E | $\nu_{\text{int, vac}}$ | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5696,37 | 2 | 17 550,17 | $\varepsilon_2-\pi_2$ | 5901,20 | 2 | 16 941,02 | $e'_3-\sigma_2$ |
| 5715,89 | 1 | 490,25 | $a'_3-\varrho_{2,3}$ | 53,38 | 1 | 792,53 | $f'_2-\sigma_2$ |
| 62,35 | 2 | 349,24 | $b'_2-\sigma_2$ | 6027,52 | 3 | 585,97 | $b'_2-\pi_2$ |
| 76,85 | 1 | 305,68 | $y_2-\mu_2$ | 6363,41 | 4 | 15 710,49 | $^5D_2-\varepsilon_3$ |
| 5825,28 | 1 | 161,82 | $a'_3-\nu_{2,3,4}$ | 7165,83 | 0 *h* | 13 951,28 | $k'_3-\pi_2$ |
| 39,02 | 0 | 121,41 | $a'_3-\mu_2$ | 8281,89 | 1 | 12 071,23 | $t_3-\delta_4$ |

Kombinationen $\varDelta l = 1$ oder 3 zwischen Kombinationen aus ungestrichenen bzw. gestrichenen Termen und die Auswahlregel $\varDelta l = 0$ oder 2 zwischen Kombinationen aus gestrichenen und ungestrichenen Termen.

Herrn Hund bin ich für vielfachen, nützlichen Rat bei der Verallgemeinerung der Ergebnisse der Untersuchung des Ru-Spektrums zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, im März 1926.

# Das Problem der spektralen Intensitätsverteilung und die Kaskadensprünge im Bohrschen Atommodell.

Von Hans Bartels in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1926.)

Es wird untersucht, inwieweit die Tatsache, daß die Rückkehr eines angeregten Atoms in den Ruhezustand stufenweise erfolgen kann, ihren Ausdruck findet in dem Zusammenhang zwischen der Verteilung der Anregung über die einzelnen Terme und der spektralen Intensitätsverteilung. Es wird eine Methode angegeben, die einen klaren Überblick über die komplizierten Verhältnisse gestattet und insbesondere der Intensitätsabfall einer Serie sowie das Intensitätsverhältnis zweier Serien zueinander auf ihre Bedeutung hin untersucht. Die Diskussion führt dann weiter auf verschiedene Möglichkeiten, auf Grund reiner Intensitätsmessungen Aussagen über die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten und die Anregungsfunktionen zu gewinnen.

§ 1. Die Formulierung des Problems. Die Intensitätsverteilung innerhalb der Grobstruktur zeigt — vor allen Dingen in den ausgesprochenen Serienspektren — übereinstimmend einige sehr charakteristische Eigenschaften. Stets beobachtet man z. B. in den Serien selbst unter sehr extremen Anregungsbedingungen den charakteristischen Intensitätsabfall, und auch das Intensitätsverhältnis mancher Serien zueinander (z. B. I. und II. Nebenserie der Alkalimetalle) scheint gegen Variation der Anregungsbedingungen recht indifferent zu sein. Es liegt nahe, dies Verhalten der Intensitätsverteilung zu der Tatsache in Beziehung zu bringen, daß ein angeregtes Atom im allgemeinen nicht durch einen einzigen Übergang, sondern über eine Reihe von Zwischenstufen, also durch einen sogenannten Kaskadensprung in den Ruhezustand zurückkehrt, und daß einem angeregten Atom im allgemeinen sehr viele derartige Wege zur Rückkehr in den Ruhezustand offenstehen. Man würde dann die Intensitätsverteilung aufzufassen haben als eine Mittelwertbildung, die gegen Variation der Einzelwerte im allgemeinen weitgehend unempfindlich ist. Im folgenden sollen die Möglichkeiten, die für eine derartige Auffassung bestehen, eingehend untersucht werden. Ausgangspunkt sei dabei zunächst folgende Fragestellung:

Inwieweit ist die Intensitätsverteilung eines Spektrums durch variable äußere Bedingungen und inwieweit durch die invariablen Eigenschaften der Atome bestimmt?

Die Diskussion dieses Problems führte dann von selbst auf eine zweite, für experimentelle Problemstellungen grundlegende Frage:





Inwieweit lassen sich lediglich auf Grund von Intensitätsmessungen Aussagen über die Anregungsfunktionen und über die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten gewinnen?

Die Grundlagen, auf denen sich die Diskussion aufbauen wird, seien im folgenden kurz umschrieben:

1. Das Atommodell. Es sollen bei der Untersuchung nur ganz allgemeine Eigenschaften des Bohrschen Atommodells vorausgesetzt werden, nämlich die Energiestufenstruktur und einige sehr allgemeine Aussagen über die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten, die sich korrespondenzmäßig stützen lassen. Es soll dagegen vermieden werden, den Rahmen der Diskussion durch bestimmte quantitative Annahmen einzuengen. Schon daraus geht hervor, daß es sich im folgenden in erster Linie um die Klärung des allgemeinen Charakters bestimmter Zusammenhänge und weniger um die Aufdeckung quantitativer Beziehungen handelt. In diesem Sinne bedeutet es auch keineswegs eine wesentliche Einschränkung, wenn wir uns im folgenden nur auf Atome mit dem einfachen Alkalitermschema beschränken und von der Feinstruktur der Terme absehen. Jeder Term ist demzufolge durch zwei Quantenzahlen $n$ und $k$ gekennzeichnet.

2. Die Lichtquelle. Da die Beziehungen, die hier untersucht werden sollen — jedenfalls im Prinzip — außerordentlich kompliziert sind, soll der Untersuchung von vornherein eine Lichtquelle zugrunde gelegt werden, in der möglichst einfache Bedingungen herrschen. Vor allen Dingen sei vorausgesetzt, daß in der Lichtquelle stationäre Verhältnisse herrschen. Im übrigen seien die Bedingungen in der Lichtquelle folgendermaßen charakterisiert:

a) Anregung. Die Atome werden durch Elektronenstoß zur Anregung gebracht. Die Verteilung der Elektronengeschwindigkeit soll keinen Einschränkungen unterliegen. Stufenweise Anregung sei jedoch ausgeschlossen.

b) Emission. Stöße zweiter Art sollen keine Rolle spielen. Dem Übergang eines Atoms aus einem höheren in ein tieferes Energieniveau entspricht also stets Strahlung der betreffenden Frequenz. — Maßgebend für die Verteilung der Übergänge sei die Wahrscheinlichkeit des spontanen Zerfalls, die Wahrscheinlichkeit induzierter Übergänge[1]) sei dagegen klein. Ebenso soll Absorption keine wesentliche Rolle spielen.

Die Bedingungen in dieser Lichtquelle sind sehr spezieller Natur. Sie lassen sich jedoch mit großer Annäherung experimentell verifizieren.

---

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

Aber abgesehen davon sind diese Betrachtungen, auch wenn sie sich exakt nur unter diesen einfachen Bedingungen durchführen lassen, weit über diesen engen Rahmen heraus von großer Bedeutung. Denn die hier behandelten Zusammenhänge sind auch dort, wo sich die Verhältnisse quantitativ nicht mehr bis ins einzelne verfolgen lassen, für das Zustandekommen der Intensitätsverteilung sehr wesentlich.

Ein Atom kann unter den eben genannten Bedingungen auf drei verschiedene Arten in einen bestimmten Quantenzustand $n, k$ kommen:

1. Es kann das Atom vom Grundzustand aus durch Elektronenstoß auf das $n, k$-Niveau gehoben werden.

2. Es kann sich ein Ion mit einem Elektron zu einem Atom im $n, k$-Zustand vereinigen.

3. Es kann ein Atom aus einem Quantenzustand höherer Energie unter Strahlung auf das $n, k$-Niveau herabsinken.

Die Fälle 1 und 2 seien im folgenden als äußere Anregung des $n, k$-Terms zusammengefaßt, Fall 3 dagegen als innere Anregung des Terms bezeichnet. Die Zahl der Elementarvorgänge, die überhaupt mit der Anregung eines bestimmten Quantenzustandes enden, sei — bezogen auf die Zeiteinheit — als Häufigkeit der Gesamtanregung definiert und mit $G_{nk}$ bezeichnet. Analog seien $A_{nk}$ und $I_{nk}$ als Häufigkeit der äußeren bzw. der inneren Anregung des $n, k$-Terms definiert. Für jeden einzelnen Term gilt somit

$$G_{nk} = A_{nk} + I_{nk}.$$

Ist $\nu$ die Frequenz einer bestimmten Spektrallinie, die dem Übergang zwischen zwei Quantenzuständen $n_1 k_1$ und $n_2 k_2$ entspricht, und $Z_\nu$[1]) die Zahl der Übergänge in der Zeiteinheit, so ist

$$Z_\nu = \frac{\alpha_\nu}{\alpha_{n_1 k_1}} \cdot G_{n_1 k_1} = \frac{\alpha_\nu}{\alpha_{n_1 k_1}} A_{n_1 k_1} + \frac{\alpha_\nu}{\alpha_{n_1 k_1}} I_{n_1 k_1}, \tag{1}$$

denn da die Verhältnisse in der Lichtquelle stationär sind, zerfallen in der Zeiteinheit gerade so viel $n_1 k_1$-Zustände, wie in der gleichen Zeit entstehen. $\alpha_\nu$ ist die bekannte Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit[2]), die dem Übergang $n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2$ zugeordnet ist, und $\alpha_{n_1 k_1}$ ist die Gesamtwahrscheinlichkeit für den spontanen Zerfall[2]) eines $n_1 k_1$-Zustandes überhaupt.

---

[1]) Die Intensität der betreffenden Linie ist bekanntlich nach der Einsteinschen Frequenzbedingung gleich $Z_\nu \cdot h \cdot \nu$. Wir werden aus praktischen Gründen nicht die Intensitäten, sondern stets die $Z_\nu$ betrachten.

[2]) A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917. ($\alpha_{n_1 k_1}$ ist gleich der Summe aller $\alpha_\nu$, die dem $n_1 k_1$-Niveau als Ausgangsniveau zugeordnet sind.)



Aber die $I_{n_1 k_1}$ sind ihrerseits wieder vollkommen eindeutig bedingt, einerseits durch die Verteilung der äußeren Anregung über alle Terme, von denen aus ein eventuell stufenweiser Übergang auf den betrachteten Ausgangsterm $n_1 k_1$ möglich ist, und andererseits durch die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen eben diesen Termen. Denn jeder inneren Anregung eines Niveaus $n_1 k_1$ muß die äußere Anregung eines höheren Niveaus vorausgegangen sein, und die Wahrscheinlichkeit, mit der die äußere Anregung irgend eines höheren Niveaus zur inneren Anregung gerade des betrachteten $n_1 k_1$-Terms führt, ist durch die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten vollkommen bestimmt. Man sieht auch sofort, daß für die Verteilung der Übergangsmöglichkeiten nicht die absolute Größe der Übergangswahrscheinlichkeiten, sondern lediglich das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebend ist, die jeweils zu dem gleichen Ausgangsterm gehören. Die spektrale Intensitätsverteilung ist also in der oben beschriebenen Lichtquelle durch zwei Faktoren bestimmt:

Der eine Faktor ist die Verteilung der äußeren Anregung über die einzelnen Terme. Die Verteilung der äußeren Anregung hängt sowohl von den Anregungsbedingungen (z. B. Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten) als auch von Eigenschaften des Atoms ab (z. B. Anregungsfunktion, Wahrscheinlichkeit der Wiedervereinigung). Der Zusammenhang zwischen der Verteilung der äußeren Anregung einerseits und diesen beiden Gruppen von Bestimmungsstücken andererseits läßt sich in verhältnismäßig einfacher Weise formulieren.

Der zweite Faktor ist die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten (im folgenden abgekürzt Ü.-W.), die — im wesentlichen unabhängig von äußeren Bedingungen und nur Eigenschaft des Atoms — den Zusammenhang herstellt zwischen der Verteilung der äußeren Anregung und der spektralen Intensitätsverteilung. Dieser Zusammenhang ist sehr komplizierter Natur.

Im folgenden soll nun durch die Diskussion dieses durch die Verteilung der Ü.-W. vermittelten Zusammenhangs zwischen der Verteilung der äußeren Anregung und der spektralen Intensitätsverteilung ganz allgemein untersucht werden, inwiefern der Charakter der Intensitätsverteilung durch jeden dieser beiden Faktoren bedingt ist. Damit hat die am Beginn der Arbeit aufgeworfene Frage eine den Verhältnissen angepaßte prägnante Formulierung gefunden.

§ 2. Darstellung der Intensitätsverteilung mit Hilfe der singulären Spektren. Die am Schluß von § 1 formulierte Problem-

stellung läßt sich erst beantworten, wenn wir auch die $I_{n_1 k_1}$ in ihrer Abhängigkeit von der Verteilung der Ü.-W. und der Verteilung der $A_{nk}$ dargestellt haben. Den Weg zu einer derartigen Darstellung erschließt folgende Betrachtung:

Es sei einmal angenommen, daß in unserer Lichtquelle nur ein einziger höherer Term $\bar{n}\,\bar{k}$ zur Anregung komme. Dann wird infolge der vielen Möglichkeiten, die dem Atom zur Rückkehr in die Ruhelage offenstehen, das emittierte Spektrum alle die Linien enthalten, zu deren Ausgangstermen ein eventuell stufenweiser Übergang von dem angeregten Term $\bar{n}\,\bar{k}$ möglich ist. Im folgenden soll ein solches Spektrum, das man durch Anregung nur eines einzigen Terms erhalten würde, als „singuläres Spektrum" bezeichnet werden, und der Term, durch dessen Anregung dieses Spektrum entsteht, heiße der „Mutterterm" des betreffenden singulären Spektrums. Die Intensitätsverteilung innerhalb eines singulären Spektrums ist lediglich durch die Verteilung der Ü.-W. bedingt, die absolute Intensität dagegen durch die Häufigkeit der äußeren Anregung $A_{\bar{n}\bar{k}}$ des Mutterterms[1]).

Kommen nun viele Terme in der Lichtquelle zur äußeren Anregung, so läßt sich das emittierte Spektrum darstellen als Überlagerung der singulären Spektren aller von außen angeregten Terme, wobei nun wieder die Intensitätsverhältnisse in jedem einzelnen singulären Spektrum lediglich von der Verteilung der Ü.-W., dagegen die Intensitätsverhältnisse verschiedener singulärer Spektren zueinander (jedes als ganzes genommen) lediglich von der Verteilung der äußeren Anregung abhängen.

Es gilt nun, für diese Verhältnisse den analytischen Ausdruck zu formulieren. Setzen wir in einem singulären Spektrum die äußere Anregung des Mutterterms gleich $A_{\bar{n}\bar{k}}$, so sei die Zahl der Übergänge $n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2$ in diesem singulären Spektrum — bezogen auf die Zeiteinheit —

$$S^{\bar{n}\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} \cdot A_{\bar{n}\bar{k}}.$$

Der Proportionalitätsfaktor $S$ hängt von dem Mutterterm (oberer Index), dem Übergang (unterer Index) und der Verteilung der Ü.-W. ab.

Werden viele Terme von außen angeregt, so bekommt man durch die Überlagerung der singulären Spektren für das $Z_\nu$ eines bestimmten Überganges $n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2$

$$Z_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} = \sum_{1}^{\infty}{}^{\bar{k}} \sum_{n_1}^{\infty}{}^{\bar{n}} S^{\bar{n}\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} \cdot A_{\bar{n}\bar{k}},$$

---

[1]) Die Quantenzahlen der Mutterterme seien stets durch Überstreichen gekennzeichnet.

wo die zweite Summe unter Einschluß von $n_1$ über die Hauptquantenzahlen aller Terme zu erstrecken ist, von denen noch ein eventuell stufenweiser Übergang auf $n_1 k_1$ möglich ist. Der Parallelismus zur Formel (1) wird deutlich, wenn man das Glied, in dem der Mutterterm zugleich der Ausgangsterm des betrachteten Überganges ist, aus der Summe herauszieht. Da ferner die diesem Gliede zugeordnete Größe $S^{n_1 k_1}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ sich wesentlich von den $S$, bei denen $\bar{n}\,\bar{k} \neq n_1 k_1$ ist, unterscheidet, so sei dieser Tatsache dadurch Rechnung getragen, daß bei allen $S$, bei denen $\bar{n}, \bar{k} = n_1, k_1$ ist, der obere Index durch einen Stern ersetzt wird. Damit erhalten wir folgende Formulierung:

$$Z_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} = S^{*}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} \cdot A_{n_1 k_1} + \Big[\sum_{1}^{\infty}{}^{\bar{k}} \sum_{n_{\min}}^{\infty}{}^{\bar{n}} S^{\bar{n}\,\bar{k}}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} \cdot A_{\bar{n}\,\bar{k}}\Big]_{\bar{n}\,\bar{k} \neq n_1 k_1} \qquad (2),$$

wo $n_{\min}$ die kleinste einem bestimmten $\bar{k}$ zugeordnete Hauptquantenzahl ist, von der gerade noch ein Übergang auf $n_1 k_1$ möglich ist.

Der Vergleich mit der Formel (1) zeigt sofort, daß das erste Glied in (2) — $S^{*}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} \cdot A_{n_1 k_1}$ — identisch ist mit $\frac{\alpha_\nu}{\alpha_{n_1 k_1}} \cdot A_{n_1 k_1}$ und den Bruchteil der Übergänge $n_1 k_1 \to n_2 k_2$ bezeichnet, der auf äußere Anregung des Ausgangsterms $n_1 k_1$ zurückzuführen ist. Dagegen ist $I_{n_1 k_1}$, der Bruchteil der Übergänge, der der inneren Anregung von $n_1 k_1$ zuzuschreiben ist, gleich der Summe der übrigen Glieder auf der rechten Seite von (2). Die in § 1 formulierte Aufgabe ist somit im Prinzip gelöst, wenn wir wissen, wie die $S$ von der Verteilung der Ü.-W. abhängen.

Obgleich jedem theoretisch möglichen Übergang derartige $S$-Größen zugeordnet werden können, interessiert doch nur eine kleine Auswahl. Denn von allen Übergängen in einem Termschema ist ja nur ein kleiner Teil der Beobachtung zugänglich, nämlich im allgemeinen nur die Linien, die den Übergängen auf die jeweils tiefsten Terme entsprechen. Es interessiert daher lediglich die Intensitätsverteilung dieser beobachtbaren Serienlinien in ihrem Zusammenhang mit Anregung und Verteilung der Ü.-W. Bei den hier zugrunde gelegten Verhältnissen sind das im wesentlichen die Hauptserie, die beiden Nebenserien und eventuell die Bergmannserie.

§ 3. Die Variation der Anregung und der Übergangswahrscheinlichkeiten. Bevor der Zusammenhang zwischen den Ü.-W. und den Größen $S$ näher betrachtet wird, ist eine andere Frage zu erledigen.

Der Zusammenhang zwischen der beobachtbaren Intensitätsverteilung einerseits und der Verteilung der Anregung sowie der Verteilung der Ü.-W. andererseits kann, wie weiter unten gezeigt wird, je nach dem Verteilungstypus der Ü.-W. und der $A_{nk}$ seinen Charakter von Grund auf ändern.

Die Verteilung der $A_{nk}$ ist von äußeren Bedingungen abhängig, also experimentell variabel.

Die Verteilung der Ü.-W. ist zwar durch den Bau des Atoms bestimmt, aber auch für die Alkalitermschemata im wesentlichen unbekannt.

Wenn wir, wie es die Beantwortung der eingangs aufgeworfenen Fragen erfordert, alle Möglichkeiten erfassen wollen, die für den Zusammenhang zwischen Intensitätsverteilung und den sie bestimmenden Größen aus den festliegenden Grundeigenschaften des Bohrschen Atommodells erwachsen, so müssen wir alle diesen Zusammenhang im einzelnen bestimmenden Faktoren, soweit sie an sich variabel oder unbekannt sind, bei der Diskussion dieses Zusammenhangs variieren. Der Bereich, über den diese Variation zu erstrecken ist, ist natürlich nur so weit zu wählen, als anzunehmen ist, daß er alle wirklich vorkommenden Fälle mit umfaßt und ist daher durch allgemeine gut begründete Annahmen zu begrenzen.

Die Verteilung der Anregung soll durch keine Bedingung eingeschränkt werden. Daß $\sum_1^\infty {}^k \sum_1^\infty {}^n A_{nk}$ stets endlich sein muß, ist schon durch die Definition der $A_{nk}$ bedingt.

Wenn wir auch die Verteilung der Ü.-W. im einzelnen nicht kennen, so läßt sich doch der Bereich der Möglichkeiten für die Verteilung der Ü.-W. wesentlich einschränken. Die Handhabe dazu bietet außer experimentellen Daten vor allem das Korrespondenzprinzip.

Wie oben gezeigt wurde, hängt die Rolle, die die Verteilung der Ü.-W. in dem Zusammenhang zwischen Anregungsverteilung und Intensitätsverteilung spielt, lediglich von dem Verhältnis derjenigen Ü.-W. ab, die jeweils zum gleichen Ausgangsterm gehören. Das Korrespondenzprinzip läßt erkennen, daß neben den Übergängen auf die jeweils tiefsten Terme, die im allgemeinen den beobachtbaren Linien zugeordnet sind, auch Übergänge mit kleineren Quantensprüngen eine wesentliche Rolle spielen. Die Intensitätsverteilung in den Funkenspektren höherer Ordnung (z. B. Al III) und die Größe der Intensität vieler ultraroter Kombinationslinien bestätigen diese Aussage von experimenteller Seite.

Hinsichtlich des Sprunges der Azimutalquantenzahl sind im allgemeinen von einem Term aus zwei Möglichkeiten vorhanden: $k \to k+1$

und $k \rightarrow k - 1$. Es ist jedenfalls korrespondenzmäßig denkbar, daß die Verteilung der Ü.-W., die einem Ausgangsterm zugeordnet sind, insofern Asymmetrien aufweist, als Übergänge des einen Typus — z. B. $k \rightarrow k - 1$ — vor der anderen Möglichkeit stark bevorzugt werden. Ordnen wir dagegen für irgend einen Ausgangsterm die Übergänge beider Möglichkeiten $k \rightarrow k + 1$ und $k \rightarrow k - 1$ je nach steigenden Energiedifferenzen, so wollen wir annehmen, daß der Gang der Ü.-W. mit wachsender Energiedifferenz der Sprünge für beide Übergangsmöglichkeiten in seinen wesentlichen Grundzügen der gleiche ist. Wir wollen sogar voraussetzen, daß diese Verteilung der Ü.-W. eines Ausgangsterms über die verschieden großen Energiesprünge für alle Terme des Spektrums annähernd den gleichen „Habitus" hat. Von gleichem „Habitus" soll bei der Verteilung der Ü.-W. dann die Rede sein, wenn das Verhältnis, in dem bei einem bestimmten Ausgangsterm die Ü.-W. der kleinen Quantensprünge zu den Ü.-W. der großen Quantensprünge stehen, über das ganze Termschema annähernd den gleichen Charakter zeigt.

Die Variation der Ü.-W.-Verteilung wird nun in der Weise vorgenommen, daß eine Eigenschaft der Verteilung, die für die Rolle der Ü.-W. im vorliegenden Problem maßgebend ist, herausgegriffen und die Verteilung der Ü.-W. lediglich hinsichtlich dieser Eigenschaft variiert wird. Diese maßgebende Eigenschaft ist aber eben das Verhältnis, in dem die Ü.-W. der großen und der kleinen Quantensprünge bei dem gleichen Ausgangsterm zueinander stehen, also das, was oben als Habitus der Verteilung bezeichnet wurde. Statt jedoch diese Variation kontinuierlich vorzunehmen, sollen der Diskussion drei spezielle in bezug auf ihren „Habitus" grundverschiedene Verteilungstypen der Ü.-W. zugrunde gelegt werden. Der Bereich, den sie umfassen, soll so bemessen sein, daß der Typus der wahren Verteilung der Ü.-W. zum mindesten nicht wesentlich aus ihm herausfällt. Um Anhaltspunkte in dieser Richtung zu bekommen, hat Verfasser[1]) auf Grund des Fuesschen Zentralfeldmodells mit Hilfe des Korrespondenzprinzips die Ü.-W. für eine ganze Reihe von Übergängen im Alkalitermschema errechnet. Das Resultat ergab für die unteren Terme durchweg ein deutliches Überwiegen der kleinen Quantensprünge, für die höheren Terme, wo die Rechnung in mancher Hinsicht unsicherer wurde, zum mindesten Gleichberechtigung der einzelnen Übergänge. Zur Charakterisierung der auf Grund dieser Resultate ausgewählten drei Verteilungstypen I, II und III sei folgendes gesagt:

---

[1]) H. Bartels, ZS. f. Phys. **32**, 415, 1925.

Ordnet man bei einem bestimmten Ausgangsterm die Ü.-W. für die beiden Möglichkeiten $k \rightarrow k+1$ und $k \rightarrow k-1$ je in eine Reihe nach steigenden Energiedifferenzen und setzt man jeweils die Ü.-W. des kleinsten Energiesprungs gleich Eins[1]), so lassen sich die drei Verteilungstypen in einfacher Weise folgendermaßen kennzeichnen:

I. Die Ü.-W., die einem Ausgangsterm zugeordnet sind, nehmen sowohl für $k \rightarrow k-1$ als auch für $k \rightarrow k+1$ zu wie die Quadrate der ganzen Zahlen.

II. Die Ü.-W. eines Ausgangsterms sind alle gleichberechtigt.

III. Die Ü.-W. nehmen mit steigender Energiedifferenz ab wie die reziproken Quadrate der ganzen Zahlen.

Fig. 1 veranschaulicht die drei Typen am Beispiel des $4p$-Terms.

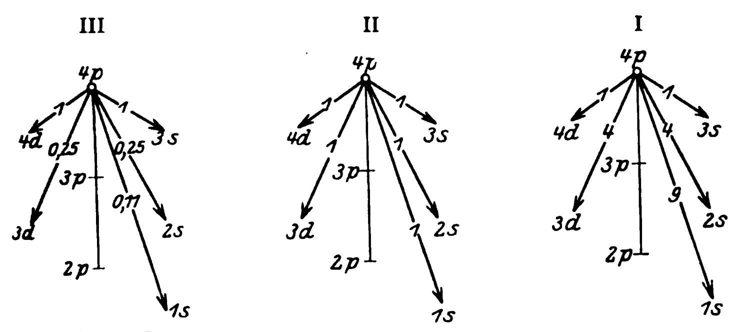



Fig. 1. Zur Veranschaulichung der drei Verteilungstypen I, II und III. (Reihenfolge I bis III von rechts nach links.)

§ 4. **Der Zusammenhang zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten und den $S$-Größen. Die Eigenschaften der $S$-Schemata.** In die Formel (2) gehen nicht die Ü.-W. selbst, sondern nur die Größen $S$ ein, die jedoch ihrerseits wieder lediglich von der Verteilung der Ü.-W. abhängen. Um den Zusammenhang zwischen den Ü.-W. und den $S$-Größen zunächst an konkreten Fällen zu illustrieren, werden die Größen $S$ in den einzelnen singulären Spektren für jede der drei ausgewählten Verteilungstypen I, II und III numerisch berechnet. Die Tabelle 1 gibt die Resultate dieser Rechnung[2]).

Die Horizontalreihen enthalten stets die $S$-Größen je eines singulären Spektrums. Die Horizontalreihen sind so angeordnet, daß in den einzelnen Vertikalspalten diejenigen $S$-Größen untereinander stehen, die dem

[1]) Es kommt ja nur auf das Verhältnis der Ü.-W. an.

[2]) Die Tabellen werden nur im Auszug veröffentlicht, nämlich nur für die Übergänge der Hauptserie und nur für die $s$-, $p$-, $d$- und $f$-Terme als Mutterterme.

Tabelle 1. Die $S$-Größen der Hauptserie für die Verteilungstypen I, II und III. (Die Zahlen der Tabelle geben $10^3 \cdot \bar{S}^{\bar{n}\bar{k}}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$.)

| Mutterterm ↓ / Übergang → | I | | | | | | II | | | | | | III | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1s–2p | 1s–3p | 1s–4p | 1s–5p | 1s–6p | 1s–7p | 1s–2p | 1s–3p | 1s–4p | 1s–5p | 1s–6p | 1s–7p | 1s–2p | 1s–3p | 1s–4p | 1s–5p | 1s–6p | 1s–7p |
| 8s | 790 | 114 | 43 | 22 | 14 | 9 | 785 | 110 | 42 | 25 | 17 | 13 | 908 | 66 | 16 | 7 | 5 | 4 |
| 7s | 795 | 116 | 43 | 23 | 14 | 10 | 784 | 112 | 45 | 27 | 19 | 15 | 900 | 66 | 17 | 8 | 6 | 6 |
| 6s | 802 | 118 | 44 | 23 | 14 | | 785 | 115 | 48 | 30 | 22 | | 898 | 67 | 18 | 9 | 10 | |
| 5s | 811 | 120 | 45 | 24 | | | 790 | 121 | 54 | 36 | | | 899 | 68 | 20 | 15 | | |
| 4s | 828 | 124 | 48 | | | | 799 | 133 | 66 | | | | 902 | 70 | 32 | | | |
| 3s | 867 | 134 | | | | | 833 | 166 | | | | | 910 | 89 | | | | |
| 2s | 1000 | | | | | | 1000 | | | | | | 1000 | | | | | |
| 8p | 465 | 32 | 7 | 2 | 1 | — | 793 | 99 | 29 | 12 | 5 | 2 | 904 | 66 | 16 | 7 | 4 | 3 |
| 7p | 458 | 30 | 6 | 2 | — | 504 | 778 | 95 | 27 | 10 | 3 | 91 | 902 | 66 | 16 | 7 | 5 | 9 |
| 6p | 448 | 28 | 5 | 1 | 518 | | 767 | 91 | 23 | 7 | 111 | | 901 | 66 | 17 | 8 | 14 | |
| 5p | 431 | 24 | 3 | 542 | | | 762 | 85 | 17 | 143 | | | 894 | 67 | 18 | 22 | | |
| 4p | 403 | 17 | 580 | | | | 732 | 66 | 200 | | | | 892 | 68 | 43 | | | |
| 3p | 334 | 666 | | | | | 666 | 333 | | | | | 890 | 111 | | | | |
| 2p | 1000 | | | | | | 1000 | | | | | | 1000 | | | | | |
| 8d | 819 | 104 | 38 | 20 | 12 | 8 | 827 | 104 | 32 | 17 | 12 | 9 | 913 | 67 | 15 | 6 | 4 | 3 |
| 7d | 823 | 106 | 39 | 20 | 12 | | 828 | 108 | 35 | 19 | 14 | | 912 | 70 | 16 | 6 | 5 | |
| 6d | 828 | 110 | 41 | 21 | | | 828 | 111 | 39 | 24 | | | 908 | 72 | 16 | 8 | | |
| 5d | 840 | 116 | 44 | | | | 828 | 121 | 50 | | | | 905 | 81 | 18 | | | |
| 4d | 867 | 134 | | | | | 833 | 166 | | | | | 910 | 89 | | | | |
| 3d | 1000 | | | | | | 1000 | | | | | | 1000 | | | | | |
| 8f | 953 | 40 | 6 | 2 | 1 | — | 896 | 98 | 20 | 6 | 2 | — | 921 | 72 | 13 | 5 | 2 | 1 |
| 7f | 955 | 39 | 6 | 2 | — | | 887 | 97 | 19 | 5 | | | 917 | 72 | 13 | 4 | 2 | |
| 6f | 958 | 37 | 5 | 1 | | | 877 | 97 | 17 | | | | 915 | 74 | 13 | 3 | | |
| 5f | 963 | 34 | 4 | | | | 889 | 96 | | | | | 915 | 77 | 13 | | | |
| 4f | 973 | 27 | | | | | 916 | 83 | | | | | 929 | 71 | | | | |

gleichen Übergang im Termschema, aber verschiedenen singulären Spektren angehören. Der Gang der $S$-Größen in einer solchen Vertikalspalte hat also eine anschauliche Bedeutung. Er gibt den Wandel der Intensität einer Linie bei singulärer Anregung, wenn der Mutterterm — natürlich stets bei gleicher Anregungsstärke — variiert wird, und ist somit ein Maß für die Beteiligung der verschiedenen Terme an der inneren Anregung dieser Linie, soweit diese innere Anregung durch Verteilung der Ü.-W. beeinflußt wird.

Jedem Verteilungsschema für die Ü.-W. ist eindeutig zugeordnet ein entsprechendes Schema für die $S$-Größen; da jedoch zu einem Termschema sehr viel weniger Ü.-W. als $S$-Größen gehören, so können die $S$-Größen eines Schemas nicht unabhängig voneinander sein. Man würde also die ganz allgemeinen, vom speziellen Verteilungstypus unabhängigen Eigenschaften der $S$-Schemata bekommen, indem man die Bedingungen untersucht, die zwischen den $S$-Größen eines Termschemas schon infolge der Definition dieser $S$-Größen bestehen. Dieser Weg soll hier jedoch nicht beschritten werden[1]. Es gibt nämlich noch eine weitere Gruppe von Eigenschaften in unseren $S$-Schemata, die, wenn auch abhängig vom Verteilungstypus der Ü.-W., immerhin doch durch sehr allgemeine Eigentümlichkeiten des Verteilungstypus bedingt sind. Diese Eigenschaften sind es, die hier in erster Linie interessieren. Sie sollen jetzt im Anschluß an die errechneten Schemeta aufgezeigt und möglichst allgemein begründet werden:

Die $S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ nehmen im Verlauf einer Serie stets ab.

Die Größen $S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$, die den einzelnen Serien zugeordnet sind, finden sich in den Tabellen in den umrahmten schrägen Reihen. Ihre Abnahme ist darauf zurückzuführen, daß in allen drei Fällen der Verteilungstypus so gewählt wurde, daß der Anteil einzelner Übergänge — in diesem Falle stets der Übergang auf den jeweils tiefsten Term — an

---

[1]) Einige dieser Bedingungen sind sehr leicht anzugeben, so muß z. B. in jedem singulären Spektrum

$$\sum_n S^{\bar{n}\bar{k}}_{1s-np} = 1$$

und

$$S^{\bar{n}\bar{k}}_{1s-2p} = \sum_n S^{\bar{n}\bar{k}}_{2p-nd} + \sum_n S^{\bar{n}\bar{k}}_{2p-ns}$$

sein.

Aber auch die $S$ verschiedener singulärer Spektren sind nicht unabhängig voneinander. Die Bedingungen, die sie verknüpfen, sind jedoch viel schwerer zu fassen und scheinen erst im Zusammenhang mit gewissen sehr allgemeinen Voraussetzungen über die Verteilung der Ü.-W. zu einfachen Eigenschaften der $S$-Schemata zu führen.

der Gesamtheit aller Übergänge, die von dem gleichen Ausgangsterm aus möglich sind, mit der wachsenden Zahl der Übergangsmöglichkeiten ständig abnimmt.

Setzen wir statt $\bar{n}$ $n_1 + m$, so geben die Größen $S_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}^{n_1 + m, \bar{k}}$ die Beteiligung eines hinsichtlich der Hauptquantenzahl um $m$ höher liegenden Terms an der inneren Anregung des Übergangs $n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2$. Ihre Stellung zu den $S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ wird durch folgende Überlegung anschaulich: Nur ein Bruchteil der Anregungen von $n_1 + m, \bar{k}$ führt zur inneren Anregung des $n_1 k_1$-Terms, und dieser Bruchteil, multipliziert mit $S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$, ergibt $S_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}^{n_1 + m, \bar{k}}$. Daraus folgt:

$S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ ist stets größer als alle $S_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}^{n_1 + m, \bar{k}}$.

Wir wollen nun zunächst $S_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}^{n_1 + m, \bar{k}}$ als Funktion nur von $n_1$ betrachten und die übrigen Größen konstant halten. Wir fragen also: Wie ändert sich im Verlauf einer Serie in der inneren Anregung der einzelnen Serienlinien der Anteil, der jeweils auf die äußere Anregung eines um $m$ höher liegenden Terms bestimmter Azimutalquantenzahl zurückzuführen ist? Die entsprechenden $S$-Größen finden sich in der Tabelle in den zu den umrahmten Reihen parallelen Schrägreihen. Der Bruchteil der Anregung des Terms $n_1 + m, \bar{k}$, der zur inneren Anregung von $n_1 k_1$ führt, wird mit wachsendem $n_1$ immer kleiner, weil die Zahl der Übergangsmöglichkeiten von $n_1 + m, \bar{k}$ aus, die nicht zur Anregung von $n_1 k_1$ führen können, immer größer wird. Andererseits ist aber $S_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}^{n_1 + m, \bar{k}}$ nichts weiter als das Produkt dieses Bruchteils mit $S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$.

Daraus folgt:

Im Verlauf einer Serie fällt $S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ stets langsamer ab als $S_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}^{n_1 + m, \bar{k}}$, wenn $m$ und $\bar{k}$ konstant gehalten werden.

Eine eingehendere Betrachtung zeigt, daß diese Eigenschaften des $S$-Schemas weit über den Rahmen der drei speziellen Fälle hinausreichen. und daß sie im wesentlichen dadurch bedingt sind, daß der Habitus der Ü.-W.-Verteilung für alle Terme annähernd der gleiche ist.

Wir betrachten nun die $S$-Größen in den Vertikalspalten der Tabelle, betrachten also $S_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}^{\bar{n} \bar{k}}$ als Funktion von $\bar{n}$ und $\bar{k}$. Die anschauliche, physikalische Bedeutung dieser Variation von $\bar{n}$ und $\bar{k}$ wurde bereits oben besprochen. Es zeigt sich, daß $S_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}^{\bar{n} \bar{k}}$ von der Hauptquantenzahl des Mutterterms nur wenig abhängt. Auch diese Eigentümlichkeit ist nicht auf spezielle Eigenschaften der drei Verteilungstypen

zurückzuführen und gilt jedenfalls in dem ganzen Bereich, in dem hier der Verteilungstypus varriiert wird.

Betrachtet man $S^{\bar{n}\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ als Funktion von $\bar{k}$ allein, so nimmt $S^{\bar{n}\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ in den höheren Seriengliedern sowohl für $\bar{k} > k_1$ als auch für $\bar{k} < k_1$ mit wachsendem $|\bar{k} - k_1|$ ständig ab.

Durch analoge Betrachtungen wie oben läßt sich zeigen, daß auch diese Eigenschaft sehr allgemeiner Natur ist. Für die untersten Serienglieder liegen die Verhältnisse komplizierter. Die $S^{\bar{n}\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ für die Resonanzlinie zeigen eine weitgehende Unempfindlichkeit gegen eine Variation von $\bar{n}$ und $\bar{k}$, und sind auch vom Verteilungstypus der Ü.-W. nur wenig abhängig.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, daß keine der hier besprochenen Eigenschaften durch die Verteilung der Ü.-W. zwischen die beiden Möglichkeiten $k \rightarrow k - 1$ und $k \rightarrow k + 1$ bedingt ist.

Wir gewinnen also eine geeignete Grundlage für die allgemeine Diskussion unseres Problems, wenn wir unseren Betrachtungen die oben abgeleiteten allgemeinen Eigenschaften der $S$-Schemata zugrunde legen, und die durch den speziellen Verteilungstypus bedingte quantitative Einkleidung dieser Eigenschaften nur insoweit berücksichtigen, als sie ganz allgemein durch den Habitus der Ü.-W.-Verteilung bedingt ist.

Die drei speziellen Verteilungsschemata haben dann nur noch die Aufgabe, Anhaltspunkte für die Größenverhältnisse zu vermitteln.

§ 5. **Die Diskussion des Zusammenhanges zwischen Verteilung der Anregung, Verteilung der Übergangs-Wahrscheinlichkeiten und Intensitätsverteilung.** a) **Allgemeine Bemerkungen:** Die Diskussion hat an die Formel (2) anzuknüpfen:

$$Z_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} = S^{*}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} \cdot A_{n_1 k_1} + \left[ \sum_{1}^{\infty} \bar{k} \sum_{n_{\min}}^{\infty} \bar{n} \; S^{\bar{n}\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} \cdot A \, \bar{n} \, \bar{k} \right]_{\bar{n}\bar{k} \neq n_1 k_1}$$

Die Summe auf der rechten Seite gestattet infolge der Eigenschaften der singulären Spektren eine wesentliche Vereinfachung. Wenn auch die Unabhängigkeit des $S^{\bar{n}\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ von $\bar{n}$ zum Teil nur unvollkommen erfüllt ist, werden wir hier, wo es weniger auf genaue quantitative Resultate als auf den allgemeinen Charakter der Zusammenhänge ankommt, den wirklichen Verhältnissen schon sehr nahe kommen, wenn wir diese Un-

abhängigkeit in die Rechnung einführen. Die Formel (2) geht dann über in

$$Z_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} = S^*_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} A_{n_1 k_1} + \sum_1^\infty \bar{k}\, S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} \cdot \sum_{n_{\min}}^\infty \bar{n}\, A_{\bar{n}\bar{k}} \qquad (3)$$

Sehen wir von der Summation über die Anregung ab, so wird $Z$ dargestellt als eine einfach unendliche Summe, deren Einzelglieder aus je zwei Faktoren bestehen. Der eine dieser beiden Faktoren ist stets eine der Größen $S$, die der betreffenden Linie zugeordnet sind, und hängt somit lediglich von der Verteilung der Ü.-W. ab. Der zweite Faktor hängt dagegen in einfacher Weise ausschließlich von der Verteilung der Anregung ab.

Der erste Summand in (3) gibt, worauf schon oben hingewiesen wurde, den Anteil der Linienintensität, der auf äußere Anregung zurückzuführen ist. Er werde im folgenden abkürzend mit $Z^a_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ bezeichnet. Die Summe der übrigen Glieder gibt den Anteil der inneren Anregung. Die Bedeutung der einzelnen Summanden ist leicht zu veranschaulichen: Ausgangspunkte für die innere Anregung der betrachteten Linien sind alle Terme, von denen aus ein eventuell stufenweiser Übergang auf den $n_1\, k_1$-Term möglich ist. Ein bestimmtes Glied der Summe faßt nun stets den Anteil der inneren Anregung zusammen, der von den Termen einer bestimmten Azimutalquantenzahl $\bar{k}$ ausgeht. Diese je einer $k$-Termreihe zugeordneten Summanden seien mit $Z^{i(k)}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ bezeichnet, so daß die Formel (3) folgende Gestalt annimmt

$$Z_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} = Z^a_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} + \sum_1^\infty \bar{k}\, Z^{i(k)}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}.$$

b) Intensitätsabfall längs einer Serie: In der gleichen Weise, wie hier die Intensität einer Linie durch die Zerlegung in Teilintensitäten in übersichtliche Beziehung zur Anregungsverteilung und Verteilung der Ü.-W. gebracht wird, läßt sich nun weiter auch der Intensitätsverlauf einer ganzen Serie dadurch zur Anregungsverteilung und zur Verteilung der Ü.-W. in Beziehung setzen, daß man ihn auffaßt als Überlagerung des Verlaufs der einzelnen Teilintensitäten. Außer dem Verlauf der $Z^a$, des Anteils, der unmittelbar der äußeren Anregung des Ausgangsterms der jeweiligen Serienlinie entspricht, liefert jede $k$-Termreihe für sich einen Beitrag zum Intensitätsverlauf, nämlich den Verlauf der entsprechenden $Z^{i(k)}$.

Mathematisch ist demnach die Aufgabe, Beziehungen zwischen dem Intensitätsverlauf der Serie einerseits, Verteilung der Ü.-W. und An-

regungsverteilung andererseits herzustellen, folgendermaßen zu formulieren:

Sowohl $Z^{a}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ als auch jedes der $Z^{i(k)}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ ist als Funktion von $n_1$ zu diskutieren, wobei Verteilungstypus der Ü.-W. und Verteilung der Anregung als Parameter eingehen, die in weiten Grenzen zu variieren sind.

Ehe die Diskussion weitergeführt wird, sei daran erinnert, daß

$$Z^{a}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} = S^{*}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} \cdot A_{n_1 k_1},$$

$$Z^{i(k)}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} = S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2} \cdot \sum_{n_{\min}}^{\infty} \bar{n} A_{\bar{n} \bar{k}}.$$

Die Abhängigkeit der $Z$ von der Anregung läßt sich folgendermaßen skizzieren:

Während der Verlauf der $Z^{a}$ durch die Anregung der Serienterme selbst bestimmt wird, ist für den Verlauf der $Z^{i(k)}$ die Anregung derjenigen $k$-Termreihe maßgebend, die Ausgangspunkt der inneren Anregung ist. Aber die Abhängigkeit der $Z$ von dem Verlauf der $A_{nk}$ in den entsprechenden Termreihen ist bei den $Z^{i(k)}$ von durchaus anderem Charakter wie bei den $Z^{a}$. Da nämlich die $Z^{a}$ einfach den $A_{n_1 k_1}$, also der Anregung des betreffenden Ausgangsterms, proportional sind, wird sich der Verlauf der äußeren Anregung der Serienterme im Verlauf der $Z^{a}$ mehr oder minder deutlich abzeichnen. Da sich über den Verlauf der $A_{nk}$ einstweilen keine einschränkenden Aussagen machen lassen, wäre es z. B. im Rahmen der Grundlagen, auf denen sich diese Betrachtungen aufbauen, sehr wohl denkbar, daß der Verlauf der $Z^{a}$ unter Umständen nicht längs der ganzen Serie monoton abfällt. Völlig anders liegen dagegen die Verhältnisse bei den $Z^{i(k)}$. Infolge der Abhängigkeit von $\sum_{n_{\min}}^{\infty} \bar{n} A_{\bar{n} \bar{k}}$ wird der individuelle Verlauf der Anregung im Verlauf der $Z^{i(k)}$ vollkommen verwischt. $\sum_{n_{\min}}^{\infty} \bar{n} A_{\bar{n} \bar{k}}$ muß bei jeder Verteilung der Anregung im Laufe einer Serie abnehmen. Da auch $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ abnimmt, so muß der Teil der Intensität, der auf innere Anregung zurückzuführen ist, im Laufe einer Serie auf jeden Fall abnehmen. Die Tatsache, daß die $Z^{i(k)}$ im Verlauf einer Serie abnehmen, ist also nicht durch eine spezielle Verteilung der $A_{nk}$, sondern schon durch die ganz allgemeinen Annahmen, die der Arbeit zugrunde liegen, im wesentlichen also schon durch die Energiestufenstruktur des Bohrschen Atommodels bedingt.

Je nachdem nun in der Intensität der Serienlinien der Anteil der äußeren oder der Anteil der inneren Anregung dominiert, je nachdem also der Intensitätsverlauf im wesentlichen Verlauf der $Z^a$ oder der $\Sigma \bar{k} Z^{i(k)}$ ist, wird der Charakter des Zusammenhangs zwischen Anregung und Intensitätsverteilung ein durchaus anderer sein. Wir haben also zu untersuchen, wodurch das Verhältnis zwischen innerer und äußerer Anregung bedingt ist. Daß der Anteil der inneren im Vergleich mit dem Anteil der äußeren Anregung in der Intensität einer Serie bei jeder Verteilung der Ü.-W. sehr groß werden kann, wenn eine nur schwach angeregte Termreihe neben sehr stark angeregten Termreihen liegt, ergibt sich ohne weiteres aus den Formeln für $Z^a$ und $Z^{i(k)}$. Sehen wir jedoch von diesen Sonderfällen ab, so ist vor allem der Verteilungstypus der Ü.-W. für das Verhältnis zwischen innerer und äußerer Anregung von ausschlaggebender Bedeutung. Für den Einfluß des Verteilungstypus auf den Verlauf der Serienintensität sind die Größen $S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ und $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ maßgebend. Um diesen Einfluß des Verteilungstypus klar herauszuarbeiten, wollen wir bei fest gegebener Anregungsverteilung den Habitus der Ü.-W.-Verteilung von I nach III variieren. Wir beschränken uns dabei wie immer auf die Hauptserie und die beiden Nebenserien und nehmen an, daß die Anregung aller drei Serien annähernd von gleicher Größenordnung ist.

Der Verlauf der $\Sigma \bar{k} Z^{i(k)}$ erleidet bei einer solchen Variation nur verhältnismäßig geringe Änderungen. Denn in den untersten Seriengliedern ist $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ gegen Variation der Ü.-W. überhaupt recht unempfindlich, in den höheren Seriengliedern ist, wie schon oben hervorgehoben wurde, $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ für einen bestimmten Übergang stets am größten für $\bar{k} = k_1 - 1$ und $\bar{k} = k_1 + 1$ (Anteil der Nachbartermreihen an der inneren Anregung). In dem Bereich, in dem hier der Verteilungstypus variiert wird, sinkt $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ für $\bar{k} = k_1 - 1$ und $\bar{k} = k_1 + 1$ von I nach III, bleibt aber durchaus von gleicher Größenordnung. Die übrigen Werte von $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ ($\bar{k} = k_1$, $\bar{k} < k_1 - 1$, $\bar{k} > k_1 + 1$) sind, weil kleiner, im allgemeinen von geringerer Bedeutung, ändern jedoch ihren Wert mit der Variation von I nach III stärker und gerade in dem entgegengesetzten Sinne wie die $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ der Nachbartermreihen[1]).

[1]) Dieser charakteristische Gang der $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \rightarrow n_2 k_2}$ bei der Variation des Verteilungstypus ist natürlich nicht auf spezielle numerische Verhältnisse der drei Verteilungstypen zurückzuführen, sondern ist lediglich durch die allgemeine Änderung im Habitus der Verteilung und dadurch bedingt, daß der Habitus der Ü.-W.-Verteilung für alle Terme der gleiche ist, und das Auswahlprinzip für die azimutale Quantenzahl gilt.

Fig. 2 illustriert diese Verhältnisse an einem speziellen Beispiel. Die Kurven geben für die Verteilungstypen I und III den Gang von $S^{\bar{k}}_{2p-6d}$ bei Variation von $\bar{k}$. Es werden also bei der Variation die Ü.-W. von I nach III die Teilintensitäten der Serie, die auf innere Anregung von den Nachbartermreihen aus zurückzuführen sind, etwas herabgedrückt, dafür aber der Anteil der anderen Termreihen an der inneren Anregung wesentlich stärker. Wenn also die Verteilung der Anregung über die einzelnen Termreihen nicht gerade extremen Charakter hat, wird sich der Abfall der inneren Anregung nicht wesentlich ändern.

Im Gegensatz zu den $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ zeigt der Verlauf der $S^*_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ eine sehr ausgesprochene Abhängigkeit vom Verteilungstypus der Ü.-W. Nur für die jeweils untersten Glieder der Hauptserien und der beiden Nebenserien ist $S^*_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ vom Verteilungstypus der Ü.-W. unabhängig, und zwar in allen drei Fällen gleich 1, weil von den Ausgangstermen $3\,d$, $2\,p$ und $2\,s$ nur ein einziger Übergang möglich ist. Im Falle I sinkt $S^*$ in den ersten sechs Gliedern der Serien kaum um die Hälfte und ist daher infolge des starken Abfalls der $S^{\bar{k}}$ schon im zweiten Serienglied um eine Größenordnung von $S^{\bar{k}}$ verschieden. Je mehr jedoch die kleinen Quantensprünge bevorzugt werden, um so stärker wird der Abfall der $S^*$. Er kann jedoch nie steiler werden als der Abfall der $S^{\bar{k}}$.

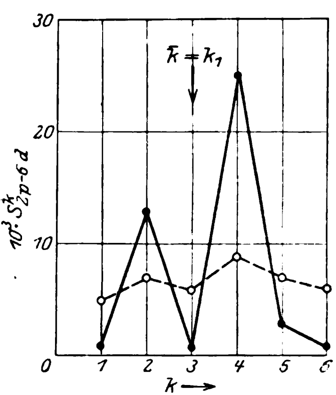



Fig. 2. Zur Veranschaulichung des Ganges von $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ bei Variation von $\bar{k}$
●— — —● beim Verteilungstypus I
○———○ beim Verteilungstypus III

Im Typus III sind wir nicht mehr weit von diesem Grenzfall fort. Hier ist $S^*_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ für alle berechneten Glieder der Serien von gleicher Größenordnung wie $S^{\bar{k}}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ (s. Tabelle 1). Der Abfall der $Z^a_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ wandelt sich mit dem Verteilungstypus der Ü.-W. in entsprechender Weise.

Wir bauen nun den Intensitätsabfall einer Serie aus dem Verlauf der $Z^a_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ und $Z^{i(k)}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2}$ auf. Als Beispiel diene die Hauptserie. Für die Resonanzlinien liegen die Verhältnisse sehr einfach. $S^*_{1s-2p}$ ist von der Verteilung der Ü.-W. unabhängig, nämlich stets gleich 1, $S^{\bar{k}}_{1s-2p}$ ebenfalls stets von gleicher Größenordnung wie $S^*_{1s-2p}$. Ist der Abfall der Anregung derart, daß auch $\sum\limits_{n_{\min}}^{\infty} A_{\bar{n}\,\bar{k}}$ und $A_{1s-2p}$ von gleicher Größen-

ordnung sind, so wird auch in dieser Linie stets — unabhängig vom Verteilungstypus der Ü.-W. — äußere und innere Anregung von derselben Größenordnung sein. Letztere kann sogar infolge der Summation über die $\bar{k}$ die äußere Anregung erheblich überwiegen. Bei der Resonanzlinie hängt also das Verhältnis zwischen äußerer und innerer Anregung im wesentlichen nur von der Verteilung — insbesondere vom Abfall — der Anregung ab, und wird von der Verteilung der Ü.-W. nicht wesentlich beeinflußt.

Anders liegen die Verhältnisse bei den höheren Seriengliedern:

Beim Verteilungstypus I wird der Anteil der äußeren Anregung schon in den nächsten Gliedern der Serie auf jeden Fall dominieren, weil die $S^*$ sehr viel langsamer abfallen als die $S^{\bar{k}}$. Je mehr sich jedoch der Verteilungstypus der Ü.-W. dem Typus III nähert, desto mehr wird sich der Verlauf der $S^*$ dem Verlauf der $S^{\bar{k}}$ angleichen. Die $S^*$ werden von gleicher Größenordnung wie die $S^{\bar{k}}$. So kommt es, daß beim Verteilungstypus III in allen Serienlinien ähnliche Verhältnisse herrschen, wie sie oben bei der Resonanzlinie beschrieben waren: Das Verhältnis zwischen innerer und äußerer Anregung ist jetzt im wesentlichen durch die Verteilung der Anregung, insbesondere durch den Abfall der Anregung (Verhältnis von $A_{n_1 k_1}$ zu $\sum_{n_{\min}}^{\infty} n\, A_{\bar{n}\,\bar{k}}$), bedingt.

Wesentliche Beteiligung von innerer Anregung an der Intensitätsverteilung des Spektrums ist also bei starkem Überwiegen großer Quantensprünge im allgemeinen nur in den untersten Seriengliedern zu erwarten, im anderen Extremfall dagegen (starke Bevorzugung kleiner Quantensprünge) bis zu hohen Seriengliedern hinauf möglich. In welchem Maße sie auftritt, hängt dann von der Verteilung der Anregung, insbesondere vom Abfall der Anregung ab.

Ein Zahlenbeispiel möge die Beziehungen veranschaulichen.

Berechnet wurde der Intensitätsverlauf in der Hauptserie bei einer festgegebenen Anregungsverteilung das eine Mal, wenn die Verteilung der Ü.-W. dem Typus I, das andere Mal, wenn sie dem Typus III entspricht. Von außen angeregt sollen nur die $s$, $p$ und $d$ Terme werden, und zwar so, daß annähernd gleich hoch gelegene Terme etwa gleich stark angeregt werden. Wir setzen $A_{n\,k}$ für $2\,p = 1000$, für $3\,d$, $3\,p$ und $2\,s = 500$, für $4\,d$, $4\,p$ und $3\,s = 250$ usw., so daß $A_{n\,k}$ abfällt, wie eine geometrische Reihe mit dem Faktor $^1/_2$. Berechnet wird gesondert voneinander der Verlauf von $Z^a$ und von $\Sigma\, Z^{i(k)}$. Das Resultat

geben die Kurven in Fig. 3. Sie zeigen deutlich die verhältnismäßig große Invarianz von $\Sigma Z^{i(k)}$ bei Variation der Ü.-W.-Verteilung und die starke Beeinflussung der äußeren Anregung. Für die Nebenserien führt die Rechnung zu analogen Resultaten.

Wenn auch dies Beispiel in erster Linie lediglich zur Veranschaulichung des oben Gesagten dienen soll, so ist doch der Abfall der Anregung, der ihm zugrunde gelegt wurde, nur bis zu einem gewissen Grade willkürlich gewählt. Anhaltspunkte geben jedenfalls für die Nebenserien die Messungen von Bleeker und Bongers[1]) wie auch die Messungen des Verfassers[2]) an den Alkalinebenserien. Diese Messungen

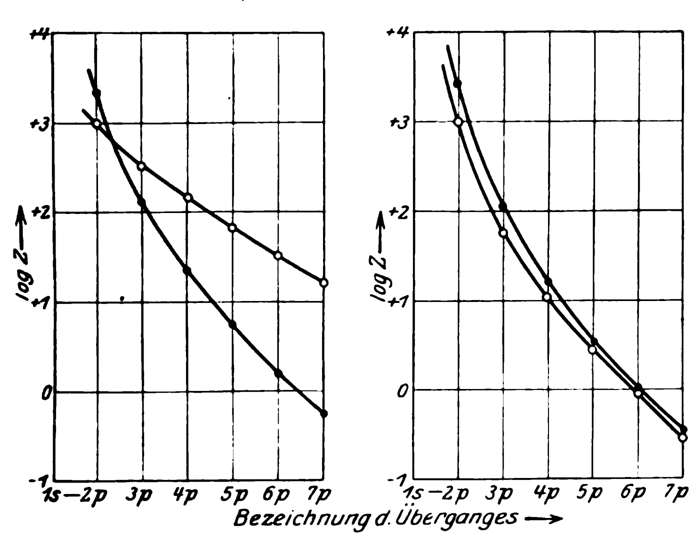



Fig. 3. Verschiebung des Intensitätsabfalls in der H. S. bei Variation der Ü.-W.-Verteilung von I nach III. ○ = Verlauf der $Z^a$ ● = Verlauf der $\sum_k Z^{i(k)}$

sind mit einem wesentlich steileren Abfall der äußeren Anregung jedenfalls kaum in Einklang zu bringen. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, daß der Intensitätsabfall, den man in allen Lichtquellen beobachtet, zum mindesten zum Teil und vor allem am Anfang der Serie nicht durch den Abfall der äußeren Anregung, sondern durch starkes Überwiegen der inneren Anregung und deren typischen Intensitätsabfall begründet ist.

Aber selbst dann, wenn der Anteil der inneren Anregung in allen Serienlinien den Anteil der äußeren Anregung stark überwiegt, wenn

[1]) C. E. Bleeker und J. A. Bongers, ZS. f. Phys. **27**, 195, 1924.
[2]) H. Bartels, ebenda **25**, 391, 1924.

also die Tatsache des Intensitätsabfalls an und für sich schon durch die Energiestufenstruktur des Bohrschen Atommodells bedingt ist, wird der quantitative Verlauf des Intensitätsabfalls durch die Verteilung der Anregung bestimmt. Nur ist der Zusammenhang jetzt komplizierter als beim Überwiegen der äußeren Anregung.

c) Das Verhältnis zweier Serien zueinander: In gleicher Weise wie beim Serienabfall können wir jetzt beim Intensitätsverhältnis zweier Serien fragen, inwieweit dies Verhältnis durch variable Anregungsbedingungen und inwieweit durch Größen des Atoms bestimmt ist. Solange wir jedoch keine Annahmen einführen können über das Verhältnis, in dem die einzelnen $k$-Termreihen angeregt werden, und über die Verteilung der beiden Übergangsmöglichkeiten $k \rightarrow k - 1$ und $k \rightarrow k + 1$ in den einzelnen Termreihen, führt die Behandlung des Problems nicht zu Resultaten, die wesentlich über das oben Gesagte hinausführen.

Ebenso wie beim Intensitätsabfall in der Serie ist das Intensitätsverhältnis zweier Serien nur dann ein Abbild der äußeren Anregung der Ausgangsterme, wenn die innere Anregung klein ist gegenüber der äußeren Anregung. Andernfalls kann sich jedoch das Intensitätsverhältnis gegenüber dem Verhältnis der äußeren Anregung vollkommen verschieben, denn das Verhältnis der inneren Anregung in den beiden Serien kann sich vom Verhältnis der äußeren Anregung grundlegend unterscheiden, weil es durch ganz andere Faktoren bestimmt.

Über die Verschiebung der Intensität durch das Hinzutreten der inneren Anregung läßt sich jedoch nichts aussagen, ohne daß man speziellere Annahmen einführt[1]).

§ 6. Die Erschließung der Anregungsfunktion und der Verteilung der Ü.-W. aus rein spektroskopischen Messungen. In den letzten Paragraphen wurde gezeigt, wie sich aus den Grundvorstellungen des Bohrschen Atommodells heraus der Zusammenhang zwischen Verteilung der Anregung, Verteilung der Ü.-W. und der beobachtbaren Intensitätsverteilung gestaltet. Im Anschluß an diese Über-

[1]) Die Vermutungen, die Verfasser früher über die Gestalt der Anregungsfunktion bei den Alkaliatomen ausgesprochen hat, waren durch indirekte Schlüsse gewonnen. Da hier nach Möglichkeit bestimmte quantitative Voraussetzungen, soweit sie nicht vollkommen gesichert sind, vermieden werden sollen und andererseits Arbeiten im Gange sind, um diese Vermutungen experimentell auf direktem Wege nachzuprüfen, so wird hier zunächst davon abgesehen, sie zur Ableitung weiterer Resultate einzuführen.



legungen sei jetzt gefragt, ob sich schon lediglich aus der Intensitätsverteilung eines Spektrums ohne Zuhilfenahme weiterer Voraussetzungen Aussagen über die Anregungsfunktion und die Verteilung der Ü.-W. gewinnen lassen. In diesem Zusammenhang interessieren also nur Anregungsbedingungen, bei denen die Verteilung der Anregung in einfachstem Zusammenhang mit der Anregungsfunktion steht. Dies ist der Fall, wenn Atome nur durch Elektronen eines sehr kleinen Volt-Geschwindigkeitsbereichs zwischen $V$ und $V + dV$ Volt angeregt werden [1]). Dann ist für irgend einen $n_k$-Term

$$A_{nk} = N(V) . F_{nk}(V) . d V,$$

wenn $N(V) d V$ die Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen pro Zeiteinheit und $F_{nk}(V)$ die Anregungsfunktion [2]) des $n_k$-Terms bei Anregung vom Grundzustand aus ist. Wird also ein Spektrum durch Elektronen eines bestimmten Geschwindigkeitsintervalls zwischen $V$ und $V + d V$ angeregt, so sind die $A_{nk}$ der einzelnen Terme direkt proportional zu den Werten $F_{nk}(V)$ der einzelnen Anregungsfunktionen in diesem $d V$-Bereich. Wenn sich also die $A_{nk}$ für die verschiedenen Terme aus der Intensitätsverteilung ermitteln ließen, würde man in diesem Falle das Verhältnis der $F_{nk}(V)$ sofort aus ihnen ablesen können. Eine eindeutige Ermittlung der $A_{nk}$ aus der gemessenen Intensitätsverteilung ist jedoch deshalb nicht möglich, weil außer der unbekannten Verteilung der äußeren Anregung auch die Verteilung der Ü.-W. als zweite Unbekannte eingeht. Würde jedem Niveau des Termschemas im beobachtbaren Spektrum mindestens eine Linie entsprechen, die dieses Niveau zum Ausgangsniveau hat, so gibt es zu jeder denkbaren Verteilung der Ü.-W. höchstens nur eine Verteilung der $A_{nk}$, die mit der gemessenen Intensitätsverteilung verträglich ist. Mit Hilfe der Übergänge, die gemäß der oben ausgesprochenen Voraussetzung im beobachtbaren Spektrum auftreten, und mit Hilfe der angenommenen Verteilung der Ü.-W. läßt sich nämlich für jeden theoretisch möglichen Übergang des Termschemas die Zahl der Übergänge $Z$ (bezogen auf die Zeiteinheit) berechnen. Die Summe der $Z$ für alle Übergänge, die von

---

[1]) $V$ soll stets kleiner als die Ionisationsspannung sein, um Komplikationen durch Wiedervereinigungsleuchten zu verhindern. Im übrigen wird vorausgesetzt, daß Anregung nur vom Grundzustand aus erfolgt, Stöße II. Art vermieden werden und Absorption in merklichem Maße nicht stattfindet

[2]) Es wird hier nicht die Anregungsfunktion von Seeliger (Ann. d. Phys. **59**, 613, 1919), sondern die im Anschluß daran modifizierte Definition des Verfassers (ZS. f. Phys. **20**, 398, 1924) benutzt.



einem Term $n_1 k_1$ ausgehen, geben die Häufigkeit der Gesamtanregung $G_{n_1 k_1}$ für diesen Term; ebenso ist die $Z$-Summe der Übergänge, die auf $n_1 k_1$ enden, gleich $J_{n_1 k_1}$. Die Differenz $G_{n_1 k_1} - J_{n_1 k_1}$ ergibt dann die Häufigkeit der äußeren Anregung $A_{n_1 k_1}$. Die Rechnung ist, ein bestimmtes Verteilungsschema der Ü.-W. vorausgesetzt, vollkommen eindeutig. Es ist jedoch möglich, daß die Rechnung auf negative $A_{n_1 k_1}$ führt. Das heißt dann nichts weiter, als daß die der Rechnung zugrunde liegende Verteilung der Ü.-W. auf keinen Fall mit der gemessenen Intensitätsverteilung verträglich ist. Es ist also tatsächlich mit der gemessenen Intensitätsverteilung eines Spektrums, das den obigen Anforderungen genügt, bei angenommener Verteilung der Ü.-W. nur eine Verteilung der $A_{nk}$ verträglich. Mit ziemlicher Annäherung gilt das auch noch, wenn die gemessene Intensitätsverteilung nur einige Serien, z. B. die Hauptserie, die beiden Nebenserien und die Bergmannserie umfaßt, weil anzunehmen ist, daß die Anregung der Überbergmannterme auf die innere Anregung der Nebenserien und der Hauptserie keinen allzu großen Einfluß ausübt. Es ist also jedenfalls möglich, aus der Zahl der denkbaren Kombinationen zwischen Anregungsverteilung und Verteilung der Ü.-W. einen großen Bereich als mit der gemessenen Intensitätsverteilung unvereinbar auszusondern. Dabei erleichtert der Aufbau der Intensitätsverteilung durch Überlagerung der singulären Spektren die Übersicht über die mit der Beobachtung verträglichen Kombinationen erheblich, weil die Intensitätsverteilung in den singulären Spektren der typische Ausdruck für die Auswirkung des Verteilungstypus der Ü.-W. in der Intensitätsverteilung eines Spektrums ist und sich auf diesem Wege Anregungsverteilung und Verteilungstypus der Ü.-W. in ihrer Wirkung scharf voneinander trennen lassen. Leider fehlen exakte Messungen von Intensitätsverteilungen unter den oben genannten Bedingungen fast vollständig. Als Beispiel seien daher die ziemlich rohen Angaben von Hughes und Hagenow[1]) benutzt.

Cs-Dampf wurde mit Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit bombardiert. Es erschienen von der Hauptserie stets alle Linien, zu deren Anregung die Energie hinreichend war. Die Nebenserien erschienen weniger leicht, ein Zeichen, daß die äußere Anregung des $p$-Niveaus jedenfalls eine wesentliche Rolle spielt. Die Intensitäten der einzelnen Linien in der Hauptserie sind annähernd von gleicher Größenordnung und scheinen, wenn man die stärkere Absorption der ersten Linien be-

[1]) Hughes und Hagenow, Phys. Rev. **24**, 229, 1924.

rücksichtigt, soweit sich das nach der ziemlich rohen Schätzung der Intensität beurteilen läßt, selbst bei diesen extremen Anregungsbedingungen einen deutlichen Intensitätsabfall längs der Serie zu zeigen.

Unter den vorliegenden Anregungsbedingungen wird jede Aussage über die Anregungsverteilung gleichzeitig eine Aussage über die Anregungsfunktion. Legen wir der Verteilung der Ü.-W. den Typus I zugrunde, so ist eine derartige Intensitätsverteilung nur denkbar, wenn die Anregungsfunktionen aller $p$-Terme, deren Anregungspotential kleiner als $V$ ist, bei $V$ annähernd den gleichen Wert haben. Der Verteilungstypus III dagegen liefert den verhältnismäßig schwachen Intensitätsabfall nur dann, wenn die Werte der Anregungsfunktionen für die höheren (also die $V$ am nächsten) liegenden Terme wesentlich größer sind als die Anregungsfunktionen der tiefsten Terme. Daß diese Überlegung hier keine differenzierteren Resultate liefert, liegt lediglich an der Unzulänglichkeit des experimentellen Materials.

Fruchtbar werden diese Überlegungen deshalb, weil sich die Verteilung der Anregung jedenfalls im Prinzip vollkommen unabhängig von der spektralen Intensitätsverteilung durch rein elektrische Messungen feststellen läßt.

Es besteht also die Möglichkeit, auch bei Elektronenstoßanregung [1]) Aussagen über die Rolle der spektroskopisch nicht erfaßbaren Übergänge zu gewinnen, allerdings, wie stets aus der Intensitätsverteilung, prinzipiell nur Aussagen über das Verhältnis der Ü.-W., die jeweils zum gleichen Ausgangsterm gehören. Auch wird sich auf diese Weise im wesentlichen nur der Typus dieser Ü.-W.-Verteilung feststellen lassen, weil sich kleinere Variationen in der Ü.-W. im $S$-Schema im allgemeinen in sehr geringem Maße auswirken.

Der Verlauf der Anregungsfunktion eines bestimmten Terms ist aus spektroskopischen Daten nur für ganz bestimmte Intervalle zu ermitteln. Da der Anteil der äußeren Anregung an der Intensität irgend eines Übergangs gleich

$$h \cdot \nu \cdot Z^{a}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} = S^{*}_{n_1 k_1 \to n_2 k_2} \cdot A_{n_1 k_1} \cdot h \cdot \nu$$

ist, und da andererseits

$$A_{n_1 k_1} = N(V) \cdot F(V)\, d\, V$$

---

[1]) **Franck** (ZS. f. Phys. **1**, 2, 1920) hat vorgeschlagen, diese Ü.-W. durch Fluoreszenzanregung einer Serienlinie hoher Gliednummer zu ermitteln.



ist, so würde man dadurch‘ daß man bei konstant gehaltenem $N$[1]) den Anteil der äußeren Anregung an der Intensität der Linie als Funktion von $V$ aufnimmt, den Verlauf der Anregungsfunktion vom $n_1$, $k_1$-Term messen[2]). Da jedoch spektroskopisch keine Möglichkeit besteht, innere und äußere Anregung voneinander zu trennen[3]), so ist die Messung der Anregungsfunktion auf diesem Wege nur möglich in dem $V$-Bereich zwischen dem Anregungspotential des betrachteten und des nächst höheren Terms.

Dagegen besteht ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen der Intensitätsverteilung und der Gesamtausbeute $\sum^k \sum^n F_{nk}(V)$[4]), also dem Bruchteil aller gaskinetischen Stöße bei bestimmtem $V$, der überhaupt zur Anregung eines höheren Niveaus führt. Unter den oben mehrfach skizzierten Bedingungen führt jede äußere Anregung eines Terms bei der eventuellen stufenweisen Rückkehr des Atoms in den Ruhezustand stets zur Emission einer, aber auch nur einer Linie der Hauptserie, weil der Grundterm des Termschemas ein $s$-Term ist[5]). Die Zahl der Emissionsvorgänge in der Hauptserie ist also gleich der Zahl der Anregungsvorgänge überhaupt. Es ist somit

$$\sum^n Z_{1s-np} = \sum^n \sum^k A_{nk} = N(V)\, d\, V \sum^n \sum^k F_{nk}(V).$$

Die Größen $Z$ sind bis auf den Faktor $h.\nu$ die Intensitäten der betreffenden Linien, lassen sich demzufolge auf rein spektrographischem Wege ermitteln. $\Sigma Z_{1s-np}$ aufgenommen als Funktion von $V$ bei konstant gehaltenem $N$ gibt somit auf Grund rein spektroskopischer Daten die Gesamtausbeute als Funktion der Elektronengeschwindigkeit.

---

[1]) Oder wenigstens unter Bedingungen, bei denen die Intensitäten auf konstantes $N$ zu beziehen sind. Hertz (ZS. f. Phys. **31**, 463, 1925) hat darauf hingewiesen, daß diese Bedingung nur dann erfüllt ist, wenn die Gasdichte so klein ist, daß nur ein kleiner Bruchteil der vorhandenen Elektronen zur Stoßanregung benutzt wird.

[2]) Anregungsfunktionen verschiedener Terme, die auf diesem Wege erhalten würden, sind natürlich nicht ohne weiteres vergleichbar, weil stets noch der Faktor $S^*_{n_1 k_1 \rightarrow n_1 k_2}$ in ihnen steckt.

[3]) Eine Ausnahme macht der $2p$-Term, wo aus der Gesamtintensität der Nebenserien die innere Anregung erschlossen werden könnte.

[4]) Diese und die folgenden Summen sind zu erstrecken über alle Terme, deren Anregungspotential kleiner ist als $V$.

[5]) Im Schema der $S$-Größen drückt sich diese Eigenschaft des Termschemas dadurch aus, daß

$$\sum^n S^{\bar{n}\bar{k}}_{1s-np} = 1.$$

Je mehr die kleineren Quantensprünge vor den größeren bevorzugt werden, um so konstanter wird bei der äußeren Anregung irgend eines Terms der Bruchteil, der zur inneren Anregung von $2p$ und somit zur Emission von $1s - 2p$ führt. Schon bei einer Verteilung der Ü.-W., wie sie etwa dem Schema II entsprechen würde, könnte man in erster Annäherung die Gesamtausbeute als Funktion von $V$ dadurch gewinnen, daß man bei konstantem $N$ die Intensität der Resonanzlinie als Funktion von $V$ aufnimmt.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, 6. März 1926.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Über die Spaltbreitenkorrektion bei Messungen mit dem Spektralphotometer nach König-Martens.

Von **Fr. Hoffmann** in Charlottenburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. März 1926.)

Die spektrale Helligkeitsverteilung in den beiden Gesichtsfeldhälften des Photometers bei gegebener Wellenlängen- und Spaltbreiteneinstellung und ihr Zusammenhang mit der Farbtemperatur der beiden Strahlungsquellen. Zahlenmäßige Berechnung der an einer Einzelmessung anzubringenden Korrektion auf die Spaltbreite Null.

Stellt man das Spektralphotometer nach König-Martens auf eine bestimmte Wellenlänge ein, so ist das hindurchtretende Licht, das die beiden Gesichtsfeldhälften erhellt und photometriert wird, nur im Grenzfall unendlich enger Spalte monochromatisch; bei Spalten endlicher Breite ist es dagegen gemischt aus Strahlen verschiedener Wellenlänge, die sich beiderseits um die eingestellte Wellenlänge gruppieren. Wird photometrisch eingestellt, d. h. die Helligkeit des von der Vergleichslichtquelle und des von der zu messenden Quelle kommenden Lichtes gleich gemacht, so wird also vom Auge beiderseits über einen gewissen Spektralbereich integriert, und es erhebt sich die Frage, mit welcher Annäherung für diesen Bereich die eingestellte monochromatische Strahlung gesetzt werden kann, oder wie groß unter gegebenen Bedingungen die Korrektion ist, die an der Ablesung anzubringen ist, um sie auf die Spaltbreite Null zu reduzieren.

Diese sogenannte Spaltbreitenkorrektion ist wiederholt Gegenstand eingehender Betrachtung gewesen. So hat Paschen 1897[1]) in seiner Arbeit über die Spektren fester Körper die Integrationsformeln zur Berechnung der hindurchtretenden Gesamtintensität aus den Teilintensitäten angegeben und gezeigt, wie sich nach Runge durch Reihenentwicklung ein Ausdruck für die zu messende Intensität als Funktion der gemessenen Intensität und der Spaltbreite herleiten läßt. Nichols und Merritt 1910[2]) und Hyde 1912[3]) haben ähnliche Formeln entwickelt, wobei der letztere den wichtigen Fall der Strahlung eines schwarzen Körpers behandelt und die Korrektion bestimmt, die an einer Temperatur an-

[1]) F. Paschen, Wied. Ann. **60**, 662—723, 1897.
[2]) E. L. Nichols und E. Merritt, Phys. Rev. **30**, 339—344, 1910.
[3]) E. P. Hyde, Astrophys. Journ. **35**, 237—267, 1912.



zubringen ist, wenn sie aus dem Verhältnis der spektralphotometrisch gemessenen Helligkeiten eines schwarzen Strahlers bei zwei Temperaturen berechnet werden soll.

Die Spaltbreitenkorrektion erscheint danach für die wichtigsten Fälle prinzipiell erledigt zu sein. Bei der praktischen Anwendung zeigt sich jedoch, daß die Formeln in jedem Falle einen verhältnismäßig großen Arbeitsaufwand erfordern und vor allem, daß sie kein klares Bild davon geben, durch welche Faktoren die Größe der Korrektion eigentlich bestimmt wird. Daß hier einfache Zusammenhänge bestehen müssen, geht schon aus folgender Überlegung hervor: Angenommen, die Helligkeitsverteilung der anvisierten Lichtquelle ist in dem in Betracht kommenden Bereich genau gleich der der Vergleichslampe, so ist klar, daß die Spaltbreite auf die Einstellung ganz ohne Einfluß sein muß. Nun ist die spektrale Helligkeitsverteilung von Temperaturstrahlern durch eine Größe bestimmt, die als „Farbtemperatur“ bezeichnet wird. Man wird also von vornherein erwarten können, daß die Spaltbreitenkorrektion eine Funktion der Differenz der Farbtemperaturen der zu messenden und der Vergleichslichtquelle ist.

§ 1. **Die spektrale Helligkeitsverteilung im Gesichtsfeld des Photometers infolge der Wechselwirkung der Spalte.** Betrachtet man mit einer Lupe den Okularspalt des Photometers, während man durch den Kollimatorspalt monochromatisches Licht der eingestellten Wellenlänge treten läßt, so sieht man das reelle Bild des in der Okularspaltebene in natürlicher Größe abgebildeten Kollimatorspaltes, das sich bei Änderung der Wellenlängeneinstellung relativ zum Okularspalt verschiebt, bis es hinter einer seiner Backen verschwindet. Bei richtiger Einstellung auf die Wellenlänge des in den Kollimatorspalt tretenden Lichtes fällt die Mitte des Kollimatorspaltbildes genau in die Mitte des Okularspaltes, ein sehr empfindliches Kriterium, das zu jeder genauen Wellenlängeneinstellung benutzt werden sollte. Läßt man durch den Kollimatorspalt das Licht einer Quelle mit kontinuierlichem Spektrum treten, so erscheint im Okularspalt ein Stück dieses kontinuierlichen Spektrums, bei dem aber die spektrale Helligkeitsverteilung durch die Blendenwirkung der Spalte wesentlich verändert ist. In welcher Weise, lehrt die Betrachtung der Fig. 1 bis 3. Es sei zunächst angenommen, daß die Strahlungsquelle in dem in Betracht kommenden Bereich eine konstante (von der Wellenlänge unabhängige) Intensität hat. Die Breite des Kollimatorspaltes sei $p$, die des Okularspaltes $q$. Von einem sehr schmalen Streifen des Kollimatorspaltes, im Querschnitt dargestellt durch



den Punkt $x$, wird am Okularspalt ein sehr lichtschwaches Spektrum. dargestellt durch den schmalen Streifen $S_x$, erzeugt, das von den Backen des Okularspaltes begrenzt wird. Von jedem anderen Elementarstreifen des Kollimatorspaltes endlicher Breite wird ein entsprechendes Spektrum

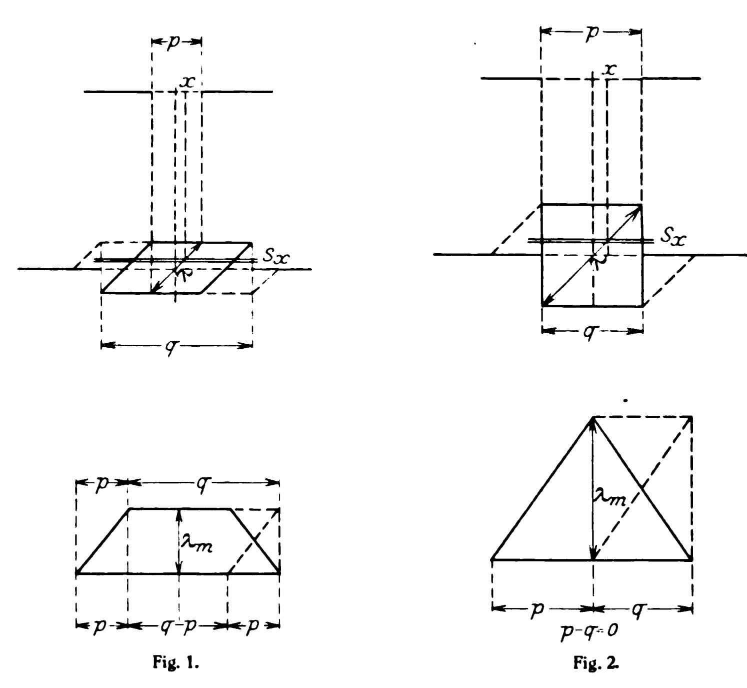
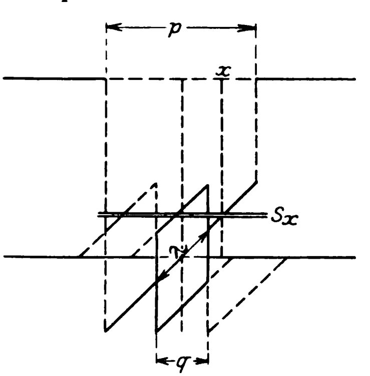



Fig. 1. Fig. 2.

erzeugt, das jedoch um einen der Lage von $x$ entsprechenden Betrag seitlich verschoben ist. Denkt man sich alle diese Spektra, die in Wirklichkeit zusammenfallen, so übereinander angeordnet, daß die Ordinaten gleich dem zugehörigen Abstand des Punktes $x$ von der Spaltmitte sind, so bilden die Isochromaten schräg aufsteigende Linien, die in dem Falle, daß die Dispersion in dem engen Bereich konstant ist, zu Geraden werden. Die Intensität bei einer Wellenlänge $\lambda$ (z. B. $\lambda_m$) ergibt sich aus der Länge der Isochromaten zwischen den Grenzen des Okularspaltes. Trägt man sie als Funktion von $\lambda$ auf, so erhält man zunächst ein Parallelogramm, in dem die Länge der Ordinaten zwischen den begrenzenden Seiten, d. h. die vertikalen Querschnitte, die Intensität ergeben, oder, indem man diese Längen als Ordinaten von der Nullinie aufträgt, ein Paralleltrapez, das die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von $\lambda$ darstellt. Fig. 1, 2 und 3 zeigen die Konstruktion für die drei Fälle $p < q$, $p = q$

und $p > q$ bei gleichem $p + q$. Man erkennt erstens, daß die Einstellung auf gleiche Spaltbreiten bei weitem am vorteilhaftesten ist, weil hier die mittlere Wellenlänge am stärksten hervortritt und der Bereich am engsten ist; zweitens, daß die Kollimator- und Okularspaltbreite ohne Einfluß auf die Intensitätsverteilung miteinander vertauschbar sind. Die einfache Rechnung ergibt folgendes: Ist $H_\lambda$ die auf dem Kollimatorspalt erzeugte Helligkeit, so ist die Helligkeit, in der das Gesichtsfeld erscheint, abgesehen von der Schwächung, die das Licht zwischen den Spalten erleidet, $H'_\lambda = D_\lambda H_\lambda$. Hierin ist $D_\lambda$ die durch die Blendenwirkung der beiden Spalte bedingte „Durchlässigkeit" des Spektralapparates für Licht der Wellenlänge $\lambda$. Ihr Wert ergibt sich im Gebiet von $x = 0$ bis $\pm \frac{q-p}{2}$ zu $D_\lambda = p$, und von $x = \pm \frac{q-p}{2}$ bis $\pm \frac{q+p}{2}$ zu $D_\lambda = \frac{q+p-2x}{2}$, wobei $x$ den geometrischen Abstand von der Spaltmitte bedeutet, für den aber bei bekannter Dispersion die zugehörige Wellenlänge angegeben werden kann. Die Gesamthelligkeit des Gesichtsfeldes wird:



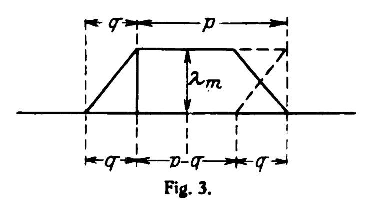




Fig. 3.

$$\bar{H}' = \int H_\lambda D_\lambda \cdot d\lambda = \int_0^{\pm\frac{q-p}{2}} Hp \cdot dx + \int_{\pm\frac{q-p}{2}}^{\pm\frac{q+p}{2}} H \frac{q+p-2x}{2} dx,$$

oder bei anderer Zusammenfassung der Teilintegrale:

$$\bar{H}' = \int_0^{\frac{q-p}{2}} [H_{\lambda_0+x} + H_{\lambda_0-x}] p \cdot dx + \int_{\frac{q-p}{2}}^{\frac{q+p}{2}} [H_{\lambda_0+x} + H_{\lambda_0-x}] \frac{q+p-2x}{2p} p \cdot dx,$$

worin das erste Integral das mittlere Gebiet, das für $p = q$ verschwindet, und das zweite die beiden Randgebiete umfaßt. Die Formel ist in der letzten Gestalt schon von Hyde 1912 angegeben worden.

Unsere Betrachtungen bedürfen noch einer kleinen Ergänzung: 1. ist das Bild des Kollimatorspaltes nicht, wie bisher angenommen, parallel zum Okularspalt, sondern etwas schief dazu gestellt, 2. ist die Länge des Okularspaltes nach beiden Seiten hin etwas verkürzt, weil die begrenzende Blende kreisförmig ist. Bei Beschränkung auf nicht übermäßig breite Spalte wird der zweite Umstand ganz außer acht bleiben können, dagegen könnte der erstere nicht ganz bedeutungslos sein. Um die Schiefe des Spaltbildes zu berücksichtigen, lassen sich die vorangegangenen Ausführungen leicht in folgender Weise ergänzen: das schiefe Spaltbild wird als aus einer kontinuierlichen Reihe auf der Wellenlängenachse verschobener, sehr kurzer Spaltbilder betrachtet, wobei für jedes dieser Elemente die Intensitätsverteilung durch die mitgeteilten Formeln gegeben ist. Die Durchführung der Rechnung ergibt, daß die resultierende Verteilung wieder sehr nahe ein Paralleltrapez ist, bei dem nur zwischen die geradlinig begrenzten Teile kurze krummlinige Übergänge eingeschaltet sind. Die Verteilung ist in Fig. 4 graphisch dargestellt. In dem besonderen Falle gleicher Spaltbreite erscheint dadurch die Intensität der mittleren Wellenlänge ein wenig geschwächt, und zwar bei dem hier untersuchten Instrument um etwa 10 Proz. bei einer Spaltbreite von 0,1 mm. Da aber diese Schwächung sich nur auf einen kleinen Teil des hindurchgelassenen Bereiches erstreckt, ist der Einfluß im ganzen sehr gering. Trotzdem ist er bei den folgenden Rechnungen mit berücksichtigt worden.

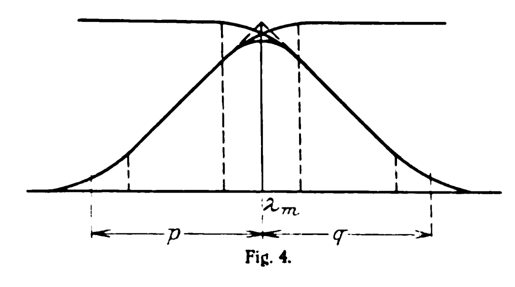


Fig. 4.

§ 2. Korrektion einer Ablesung auf die Spaltbreite Null. Allgemein gilt für die Winkeleinstellung $\alpha$ bei dem Spektralphotometer:

$$V' = \frac{H_1'}{H_0'} = \operatorname{tg}^2 \alpha,$$

worin $H_0'$ die Helligkeit der von der Vergleichslampe beleuchteten Gesichtsfeldhälfte, $H_1'$ die von der anvisierten Lichtquelle ist.

Ist die Spaltbreite verschwindend klein („Null"), so ist das Helligkeitsverhältnis der Gesichtsfelder:

$$V' = \frac{H_1'}{H_0'} = \frac{k_1 \cdot H_1}{k_0 \cdot H_0} = K \frac{J_{\lambda_1} \varphi_\lambda}{J_{\lambda_0} \varphi_\lambda} = \operatorname{tg}^2 \alpha.$$

Hierin bezeichnen die $H$ die Helligkeiten, die $J_\lambda$ die Strahlungsintensitäten der zugehörigen Lichtquellen und $\varphi_\lambda$ die spektrale Augenempfindlichkeit für Licht der Wellenlänge $\lambda$, während $K$ eine Konstante ist, die von der Durchlässigkeit des Apparates für die beiden Strahlen abhängt.

Ist die Spaltbreite endlich, so wird das Helligkeitsverhältnis:

$$\overline{V}' = \frac{\overline{H}_1'}{\overline{H}_0'} = \frac{k_1 \int J_\lambda \varphi_\lambda D_\lambda \, d\lambda}{k_0 \int J_\lambda \varphi_\lambda D_\lambda \, d\lambda} = \operatorname{tg}^2 \bar{\alpha},$$

also

$$\frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \bar{\alpha}} = \frac{V'}{\overline{V}'} = v$$

oder

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = v \,.\, \operatorname{tg}^2 \bar{\alpha} = \left(\frac{H_1}{\overline{H}_1} : \frac{H_0}{\overline{H}_0}\right) \cdot \operatorname{tg}^2 \bar{\alpha}.$$

Um also den Einstellungswinkel $\alpha$ für die Spaltbreite Null aus dem Winkel $\bar{\alpha}$ bei endlicher Spaltbreite ableiten zu können, muß für jede der beiden Strahlungen das Verhältnis der Helligkeiten bei der Wellenlänge $\lambda$ selbst zu dem im ganzen hindurchgelassenen Wellenlängenbereich berechnet werden. Hierzu ist außer der Kenntnis der Durchlässigkeiten $D_\lambda$ (§ 1) nur noch die der spektralen Intensitätsverteilung der Lichtquellen in der Nähe der eingestellten Wellenlänge erforderlich.

Ist die anvisierte Lichtquelle ein schwarzer Körper von gegebener Temperatur, so ist diese Intensitätsverteilung $J_\lambda$ durch die Wiensche Spektralgleichung gegeben. Für graue Temperaturstrahler läßt sich stets eine Temperatur angeben, bei der sich nach der Spektralgleichung im ganzen sichtbaren Gebiet dieselbe Intensitätsverteilung berechnet, wie sie der Strahler wirklich hat. Diese Temperatur heißt seine „Farbtemperatur“ und bedeutet ihrer ursprünglichen Definition nach die Temperatur, bei der ein schwarzer Körper in der gleichen Farbe strahlt wie der graue. Bei anderen Temperaturstrahlern läßt sich in einem mehr oder weniger engen Spektralbereich ebenfalls eine solche Temperatur angeben, bei der die Intensitätsverteilung des schwarzen Körpers sehr nahe gleich der des Strahlers ist, oder genauer: bei der die Intensitätskurve des schwarzen Körpers sich im Sinne der mathematischen Berührungstheorie der Intensitätskurve des Strahlers bis auf Glieder höheren Grades anschmiegt. Nennt man in Erweiterung des ursprünglichen integralen Begriffes auch diese, streng nur für ein Differential definierbare Temperatur „Farb-

temperatur", so kommt man dazu, im allgemeinen die Farbtemperatur als Funktion der Wellenlänge anzusehen [1]).

Für den anvisierten Strahler soll vorausgesetzt sein, daß für jeden eingestellten, durch die Spalte begrenzten Wellenlängenbereich eine Farbtemperatur angegeben werden kann. Bei der Vergleichslampe ist diese Farbtemperatur gegeben durch den Glühzustand des Fadens und unter Umständen durch das optische System, das zwischen Faden und Kollimatorspalt liegt. Ihre Kenntnis ist notwendig, wenn die Spaltbreitenkorrektion zahlenmäßig ausgewertet werden soll.

§ 3. **Bestimmung der Farbtemperatur der Vergleichslampe.** Das Photometer sei auf einen schwarzen Körper bekannter absoluter Temperatur $T$ gerichtet, während die Vergleichslampe mit konstanter Stromstärke belastet brennt und bei dieser Stromstärke eine absolute Farbtemperatur $\theta$ habe. Dann ist in der Photometergleichung

$$J = J_0 \cdot k \cdot \operatorname{tg}^2 \alpha$$

für die Strahlungsintensitäten der beiden Lichtquellen zu setzen:

$$J = C \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}} \text{ und } J_0 = C \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda \theta}}.$$

Für eine Wellenlänge $\lambda$ gilt also ($M = \lg e = 0{,}434$)

$$-\frac{M c_2}{\lambda}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta}\right) = \lg \operatorname{tg}^2 \alpha + \lg k.$$

Die unbekannte Konstante $k$ kann durch Messungen bei zwei Wellenlängen eliminiert werden. So ergibt sich

$$M \cdot c_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}\right) \cdot \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T}\right) = \lg \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_2}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}$$

oder auch

$$\lg \operatorname{tg}^2 \alpha = A + B \cdot \frac{1}{\lambda},$$

worin

$$B = M c_2 \left(\frac{1}{\theta} - \frac{1}{T}\right),$$

d. h. $\lg \operatorname{tg}^2 \alpha$ ist eine lineare Funktion der reziproken Wellenlängen, mit einem Gradienten, der proportional ist der Differenz der reziproken Farbtemperaturen beider Lichtquellen. Zur Bestimmung der Farbtemperatur $\theta$

---

[1]) Diese (übliche) Erweiterung des Begriffes ist nicht unbedenklich. Die differentiale Farbtemperatur, für die vielleicht der Name „Schmiegungstemperatur" angebracht wäre, bestimmt den Farbton engerer Spektralbereiche, ebenso wie die integrale Farbtemperatur den des ganzen sichtbaren Bereiches, aber in welcher Beziehung beide zueinander stehen, ist eine physiologische Frage, die noch geklärt werden muß.

der Vergleichslampe würden also Messungen bei zwei Wellenlängen vor dem schwarzen Körper genügen; Messungen bei mehr als zwei Wellenlängen erlauben dann ein Urteil darüber, ob die Farbtemperatur konstant ist oder nicht. Bei der praktischen Ausführung verfährt man am besten so, daß man die Konstanten der Gleichung bei Beobachtungen in drei oder mehr Farben nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Man erhält dann den wahrscheinlichsten Wert für die Farbtemperatur in dem ganzen Wellenlängenbereich, auf den sich die Messungen erstrecken. Die Rückberechnung der Einstellungswinkel läßt dann erkennen, ob die verbleibenden Fehler klein genug sind, um die Annahme einer konstanten Farbtemperatur zu rechtfertigen. Beispiel:

| | Beim Goldschmelzpunkt ergab die Einstellung | Beim Goldschmelzpunkt ergab die Rückberechnung mit $\theta_m$ | Differenz |
|---|---|---|---|
| Im Rot. $\lambda = 0{,}656\,\mu$ . . . . | $\alpha = 27{,}72$ | 27,75 | — 0,03 |
| „ Gelb. 589 . . . . | 20,51 | 20,45 | + 0,06 |
| „ Grün. 546 . . . . | 15,92 | 15,94 | — 0,02 |

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, ist die Farbtemperatur der Vergleichslampe $\theta_m = 2124^0$, während sich aus den beiden Intervallen berechnet:

Rot—Gelb . . . . . $\theta = 2109^0$
Gelb—Grün . . . . 2146

Es scheint also, als ob die Farbtemperatur einen Gang hat. Rechnet man aber mit $\theta_m$ die Winkel zurück (siehe obige Tabelle), so zeigt sich, daß den verhältnismäßig großen Farbtemperaturdifferenzen Winkelfehler entsprechen, die unter $0{,}1^0$, also noch innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Aus zahlreichen solchen Beobachtungen hat sich für die Vergleichslampe der Mittelwert $\theta = 2148^0$ K ($\vartheta = 1875^0$ C) ergeben. Dieser Wert ist den folgenden Berechnungen zugrunde gelegt worden.

§ 4. Zahlenmäßige Berechnung der Korrektionen. Für den praktischen Gebrauch des Photometers zu pyrometrischen Zwecken sind die Korrektionen $\lg v$ im Temperaturbereich von 1000 bis $2000^0$ C für drei Farben: Rot ($H_\alpha$) $\lambda = 0{,}656$, Gelb (Na) $\lambda = 0{,}589$, Grün (Hg) $\lambda = 0{,}546\,\mu$ berechnet worden. Dabei wurden für die Augenempfindlichkeit $\varphi_\lambda$ Werte benutzt, die sich im wesentlichen mit denen der Illuminating Engineering Society[1]) decken. Die Integrale wurden durch Summation der Einzelwerte im Abstand von 2 bis 3 m$\mu$, entsprechend der verschiedenen

[1]) Nutting, Journ. Opt. Soc. 4, 58, 1920.

Dispersion, ausgewertet. Für Gelb ergaben sich durchweg so kleine Werte, daß die Korrektionen stets als Null angesehen werden können. Für die beiden anderen Farben wurde gefunden:

| $\lg v_{t\vartheta}$ / $t$ | Rot $\lambda = 0{,}656\,\mu$ 0,1 mm = 4,53 m$\mu$ | | | Grün $\lambda = 0{,}546\,\mu$ 0,1 mm = 2,34 m$\mu$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,3 | 0,4 | 0,5 mm | 0,3 | 0,4 | 0,5 mm |
| 1000° C | + 60 | + 103 | + 155 | — 20 | — 35 | — 54 . 10⁻⁴ |
| 1100 | 51 | 88 | 131 | 16 | 29 | 44 |
| 1200 | 42 | 73 | 109 | 13 | 23 | 35 |
| 1300 | 34 | 59 | 88 | 10 | 18 | 26 |
| 1400 | 27 | 46 | 69 | 7 | 14 | 19 |
| 1500 | 20 | 35 | 52 | 5 | 10 | 15 |
| 1600 | 14 | 24 | 36 | 3 | 6 | 8 |
| 1700 | 8 | 14 | 21 | 2 | 4 | 4 |
| 1800 | + 3 | + 6 | + 8 | — 1 | — 1 | — 2 |
| 1900 | — 1 | — 2 | — 3 | 0 | 0 | 0 |
| 2000 | — 5 | — 8 | — 13 | + 1 | + 2 | + 2 |
| $\vartheta$ = 1875° C | | | | | | |

Das Ergebnis ist in Fig. 5 graphisch dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, sind die Kurven für die Abhängigkeit von der Temperatur

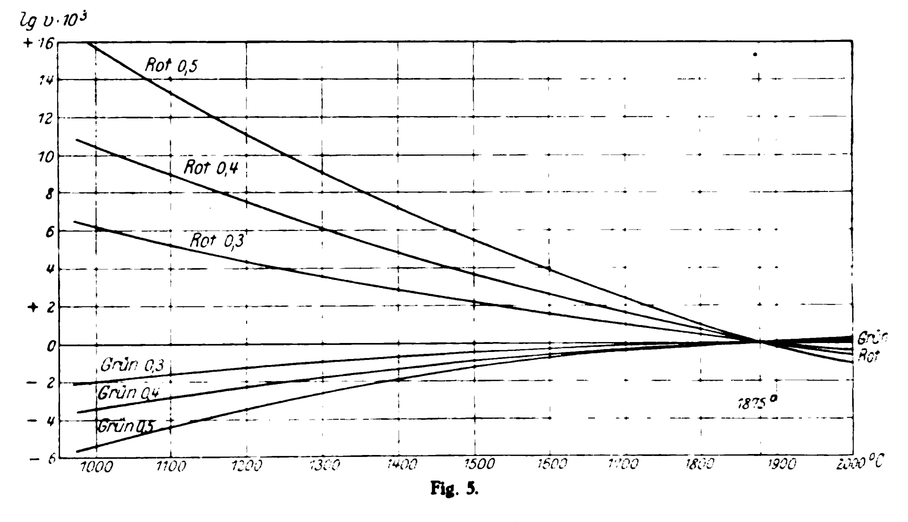



Fig. 5.

leicht gekrümmt, so daß für alle Zwecke eine lineare Interpolation genügt. Für den Gebrauch der Tabelle sei die Korrektion an folgendem Beispiel berechnet:

Beobachtung im Rot 0,656 $\mu$, beim Goldschmelzpunkt 1063° C, Spaltbreite 0,5 mm, Winkeleinstellung 28°. Die Tabelle ergibt interpoliert

$$\lg v = +\,140 \,.\, 10^{-4}.$$

Nun ist:
$$\lg \operatorname{tg}^2 \alpha = \lg \operatorname{tg}^2 \bar{\alpha} + \lg v$$
oder
$$\varDelta \lg \operatorname{tg} \alpha = \tfrac{1}{2} \lg v = + 70 \,.\, 10^{-4},$$
und da nach der Log.-Tabelle bei 28°
$$\varDelta \lg \operatorname{tg} \alpha = + 3{,}1 \,.\, 10^{-4} \,.\, \varDelta \alpha \text{ (min)}$$
ist, so wird
$$\varDelta \alpha = + 22{,}6' = + 0{,}38^0.$$

In Temperaturgraden erhält man die Korrektion aus
$$\lg v = \lg \left( \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha}{\operatorname{tg}^2 \bar{\alpha}} \right) = \frac{M \,.\, c_2}{\lambda} \frac{\varDelta T}{T^2},$$
also
$$\varDelta T = T^2 \frac{\lambda}{M \,.\, c_2} \lg v = 1336^2 \,.\, \frac{0{,}656 \,.\, 10^{-4}}{0{,}434 \,.\, 1{,}43} 140 \,.\, 10^{-4} = + 2{,}6^0.$$

Um aus der aufgestellten Tabelle die Korrektionen auch für andere als die angegebenen Spaltbreiten und Farben, sowie bei einer anderen Farbtemperatur der Vergleichslampe entnehmen zu können, muß die Abhängigkeit von diesen Faktoren bekannt sein. Aus den Berechnungen ergibt sich:

1. Die Korrektionen sind nahezu proportional dem Quadrat der Spaltbreite. Man erhält also den Wert bei beliebiger Spaltbreite, indem man einen benachbarten Wert der Tabelle mit dem Verhältnis der Quadrate der Spaltbreiten multipliziert.

2. In verschiedenen Spektralgebieten sind die Werte bei gleicher Spaltbreite nicht miteinander vergleichbar, weil ihnen infolge des Ganges der Dispersion sehr verschiedene Wellenlängenbereiche entsprechen. Es muß vielmehr zuerst ermittelt werden, wie groß der Wellenlängenbereich ist, der einer bestimmten Spaltbreite in Millimetern entspricht. Dies kann z. B. in folgender Weise geschehen: Man befestigt am Okular ein Mikrometer, auf dem die Kollimatorspaltbreite abgelesen werden kann. Dann wertet man die R e l a t i v verschiebung eines sehr schmalen Kollimatorspaltbildes um die einer bestimmten Spaltbreite entsprechende Zahl von Teilstrichen in Wellenlängen aus. An unserem Photometer ergab sich so bei

| $\lambda$ | | |
|---|---|---|
| $\lambda = 0{,}656\,\mu$ | 0,1 mm = | 4,53 m$\mu$ |
| 589 | | 2,92 |
| 546 | | 2,34 |

Die Spaltbreiten im Grün entsprechen also etwa den halben Wellenlängenbereichen wie den gleichen im Rot. Bezieht man beide Korrektionen auf gleiche Wellenlängenbereiche, so zeigt sich, daß sie annähernd proportional sind der Differenz der reziproken Wellenlänge oder der

Frequenzen $\nu - \nu_0 = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}$, wobei $\nu_0 = \frac{1}{0{,}590} = 1{,}67$ gesetzt werden kann.

3. In welcher Weise die Korrektionen von der Farbtemperatur $\theta$ der Vergleichslampe abhängen, geht aus folgender Betrachtung hervor: Ist die Farbtemperatur der Vergleichslampe $\theta'$, so ist die Korrektion für $T = \theta'$ gleich Null und aus Symmetriegründen ist die Korrektion für $T = \theta$ bei der Farbtemperatur $\theta'$ der Vergleichslampe gleich dem negativen Wert der Korrektion für $T = \theta'$ bei der Farbtemperatur $\theta$ der Vergleichslampe. Das bedeutet, daß die Kurve für $\theta'$ aus der für $\theta$ hervorgeht, indem man sie um den konstanten Betrag $(\lg v)_\theta$ verschiebt. Es ist also, wenn der erste Index die Temperatur der anvisierten Lichtquelle, der zweite die der Vergleichslampe bedeutet,

$$(\lg v)_{T\vartheta'} = (\lg v)_{T\vartheta} - (\lg v)_{\vartheta\vartheta'}.$$

Nunmehr läßt sich für jedes beliebige Spektralphotometer die Spaltbreitenkorrektion angeben, wenn für das Photometer der Wellenlängenbereich, der bei der eingestellten Farbe der Spaltbreite entspricht, und die Farbtemperatur der Vergleichslampe bekannt sind. Es ist nämlich, wenn $t$ und $\vartheta$ die Farbtemperaturen der anvisierten Lichtquelle und der Vergleichslampe in ${}^0$C bedeuten,

$$\lg v_{t\vartheta} = (\lg v_{t\vartheta_a} - \lg v_{\vartheta\vartheta_a}) \frac{p^2}{p_a^2} \frac{\nu - 1{,}67}{\nu_a - 1{,}67},$$

worin $p$ die Spaltbreite in m$\mu$, $\nu = \frac{1}{\lambda}$ die eingestellte Frequenz in $\frac{1}{\mu}$ sind, und der Index $a$ die Werte der Tabelle bezeichnet, die zum Ausgang der Berechnung gewählt worden sind.

Zahlenbeispiel:

$t = 1300^0$ C,

$\vartheta = 2000^0$ C, $\qquad \vartheta_a = 1875^0$ C,

$p = 18$ m$\mu$, $\qquad p_a = 21{,}65$ m$\mu$ (0,5 mm),

$\nu = \frac{1}{0{,}629} = 1{,}59, \qquad \nu_a = \frac{1}{0{,}656} = 1{,}524,$

dann wird:

$$\begin{aligned} \lg v_{t\vartheta_a} &= + 88 \,.\, 10^{-4}, \\ - \lg v_{\vartheta\vartheta_a} &= + 13 \\ \hline &\phantom{=} + 101 \,.\, 10^{-4}, \end{aligned}$$

$$\frac{p^2}{p_a^2} = 0{,}69, \quad \frac{\nu - 1{,}67}{\nu_a - 1{,}67} = \frac{-0{,}08}{-0{,}146} = +0{,}55,$$

mithin:

$$\lg v = +101 \,.\, 10^{-4} \,.\, 0{,}69 \,.\, 0{,}55 = +38 \,.\, 10^{-4}.$$

Zusammenfassung. Es wird gezeigt, wie beim Spektralphotometer die Einzelbeobachtung auf die Spaltbreite Null zu korrigieren ist. Für diese Korrektion ist maßgebend die Farbtemperatur der Vergleichslampe, für deren Bestimmung geeignete Methoden angegeben werden. Eine Korrektionstabelle für drei Spaltbreiten in drei Farben und den Temperaturbereich 1000 bis 2000° C bei gegebener Farbtemperatur der Vergleichslampe wird aufgestellt und gezeigt, wie daraus die Werte für andere Spaltbreiten, Farben und Temperaturen abzuleiten sind.

Der Vorteil der Korrektion jeder Einzelbeobachtung auf die Spaltbreite Null liegt darin, daß die Helligkeit des Gesichtsfeldes dem jeweiligen Bedürfnis angepaßt werden kann. So kann man beispielsweise bei der Messung von Helligkeitsverhältnissen bei der geringeren Helligkeit eine größere Spaltbreite wählen, ohne die Genauigkeit der Relativmessung zu beeinträchtigen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

# Intensität der verbotenen Quecksilberlinie (λ 2270 Å).

Von T. Takamine in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 19. März 1926.)

**Für eine Quecksilberlampe besonderer Konstruktion wird die Intensität der verbotenen Linie als Funktion der Stromstärke untersucht und der Verlauf der Intensität dieser Linie mit derjenigen der Bogenlinie und einer nicht eingeordneten (wahrscheinlich Funken-) Linie verglichen.**

§ 1. Einleitung. Es ist eine bekannte Tatsache, daß im Quecksilberspektrum von den drei möglichen Übergängen von den $2p_1$-, $2p_2$-, $2p_3$-Niveaus zum Grundniveau $1S$ (Bezeichnung nach Paschen-Götze) nur einer erlaubt ist, und zwar der mittlere, welcher einer Änderung der inneren Quantenzahl um Eins entspricht, während die beiden anderen durch das Auswahlprinzip verboten sind.

Die Tatsache, daß bei einer besonderen Anregungsweise eine der verbotenen Linien (λ 2270 Å, $1S - 2p_1$) erscheint, ist zum erstenmal von Hansen, Takamine und Werner[1]) in einem Versuch beobachtet worden, als eine leicht kondensierte Entladung durch eine Geisslerröhre geschickt wurde. Später haben Takamine und Fukuda[2]) festgestellt, daß diese Linie auch angeregt werden konnte in einem Quecksilberbogenspektrum eines bosonderen Bogens, der von Metcalfe und Venkatesachar[3]) zuerst beschrieben war.

Daß nicht nur im Falle des Quecksilberspektrums, sondern auch in denen von Cadmium und Zink die verbotene Linie $1S - 2p_1$ unter ähnlichen Umständen erscheint, ist später von Foote, Takamine und Chenault[4]) bestätigt worden.

Nun konnte beim Gebrauch der positiven Säule als Lichtquelle festgestellt werden, daß die Intensitätsänderung dieser Linie, in Abhängigkeit von der Änderung des Stromes in der positiven Säule, einen deutlichen Unterschied aufwies im Vergleich zu den gewöhnlichen Bogenlinien. Es war besonders bemerkenswert, daß die relative Intensität der verbotenen Linie nie über eine gewisse Grenze hinaus kam.

---

[1]) Hansen, Takamine und Werner, Det Kgl. Dansk. Vid.-Sel. Mat.-fys. V, Nr. 3, 1923.

[2]) Takamine und Fukuda, Phys. Rev. **25**, 23, 1925.

[3]) Metcalfe und Venkatesachar, Proc. Roy. Soc. **100**, 149, 1921.

[4]) Foote, Takamine und Chenault, Phys. Rev. **26**, 165, 1925.

Da nun die subjektive Methode der Schätzung der Intensität nicht sehr genau ist und im hohen Grade Fehler zeigt, so schien es wünschenswert, die Änderung nach einer objektiven Methode genauer zu studieren. Zu diesem Zweck bot sich ein Weg, und zwar die Utrechter Methode der photographischen Photometrie.

§ 2. Experimenteller Teil. Als Lichtquelle wurde eine Röhre in der Form, wie sie Fig. 1 zeigt, gewählt; sie bestand ganz aus durchsichtigem geschmolzenen Quarz. Im Vergleich zu der Glasröhre mit Quarzfenster hatte diese Röhre den Vorzug, daß sie uns nicht nur den longitudinalen, sondern auch den transversalen Einblick in die positive Säule im Ultravioletten ermöglichte. Wie wir später zeigen werden, ergab die Beobachtung von der Seite wegen der geringeren Absorption viel einfachere Resultate als die „end-on"-Beobachtung. Zur Vermeidung irregulärer Brechung wurden die beiden Enden der gebogenen Röhre, so wie die Enden des mittleren Teiles $C$ mit optisch flachen Scheiben von geschmolzenem Quarz versehen. $A$ und $B$ sind zwei konische Stäbe aus Invar, welche vakuumdicht mit Picein in Schliffen befestigt sind. Die beiden Seitenröhren, worin sich die Elektroden befanden, wurden soweit mit Quecksilber gefüllt, daß der Hauptbogen in $C$ entstehen konnte, wenn das Rohr geschaukelt wurde. Der Bogen wurde dann mit 60 Volt und 2 Amp. betrieben. Eine geringe Menge Quecksilber wurde zur Nachfüllung nach stärkerer Verdampfung als Vorrat in $D$ gehalten. Das Kondensieren des Quecksilbers wurde vermieden, indem die Röhre an der Stelle, wo das Licht austritt, geheizt wurde. Die Röhre wurde mittels einer rotierenden Ölpumpe und einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert, welche beide während der ganzen Dauer der Exposition in Betrieb blieben.

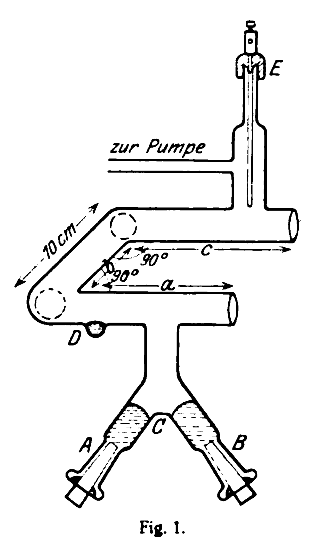


Fig. 1.

$E$ ist ein eiserner Stab, der als Hilfsanode dient; zwischen $E$ und der Kathode des Hauptbogens wurden 220 Volt angelegt, um einen abgezweigten Bogen durch die gebogene Röhre zu erregen. Wenn dieser erregt war, wurde eine niedrigere Spannung, die meistens 40 Volt betrug, angelegt.

Wie aus Fig. 1 hervorgeht, ist der Hauptteil der von der positiven Säule erfüllten Röhre in drei Teile $a$, $b$ und $c$ gebogen, jeder 10 cm lang

und mit einem inneren Querschnitt von 10 mm. Es war die Absicht, zu konstatieren, ob die relative Intensität der verbotenen Linie sich mit der Entfernung vom Hauptbogen ändere. Der Unterschied ist nicht groß, am interessantesten wird wohl der Teil *b* sein, weil die Erscheinung dort frei ist von den aus dem Herabsinken der Spannung in der Nähe von Elektroden entstehenden Anomalien.

Die Stromstärke in der positiven Säule wechselte zwischen 0,05 und 1,2 Amp.; dem entspricht eine Stromdichte von 0,06 bis 1,5 Amp./cm². In verschiedenen Punkten dieses Bereiches wurde das Spektrum mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen (Modell $E_2$) photographiert. Die Expositionszeit wechselte zwischen 5 und 20 Minuten. Die Schwärzungsmarken wurden mittels einer Glühlampe mit Quarzfenster aufgenommen. Auf die Platte, auf welcher die Quecksilberspektren photographiert wurden, wurden Spektren dieser Lampe mit Spalten verschiedener Breite aufgebracht, die als Intensitätsmarken dienen. Diese Marken ermöglichen dann die Konstruktion einer Schwärzung-Intensitätskurve. Die Schwärzung aller Spektren wurde mit dem Mollschen Mikrophotometer gemessen.

§ 3. Ergebnisse. Die Intensitäten nachstehender neun Linien wurden gemessen.

| Nr. | λ in Å | Serie |
|---|---|---|
| 1 | 2303 | $2p_2 - 9d$ |
| 2 | 2302 | $2p_3 - 6d$ |
| 3 | 2290 | $2p_2 - 10d$ |
| 4 | 2284 | $2p_3 - 6s$ |
| 5 | 2280 | $2p_2 - 11d$ |
| 6 | 2272 | $2p_2 - 12d$ |
| 7 | 2270 | $1S - 2p_1$ |
| 8 | 2262 | ? |
| 9 | 2259 | $2p_3 - 7d$ |

Die Resultate der Intensitätsmessungen an den genannten Linien bei verschiedener Stromstärke zeigt die Fig. 2 für die verschiedenen Teile der Röhre, wobei auch die transversale und die longitudinale Emission gemessen sind (Fig. 2a, 2b).

Vergleichen wir Fig. 2a und 2b, so fällt gleich der Unterschied zwischen beiden ins Auge. Es ist klar, daß die Beschaffenheit der Lichtquelle im Falle der Fig. 2a viel einfacher ist als bei Fig. 2b. In dem Falle der seitlichen Emission waren die Schichten des Quecksilberdampfes viel weniger dick als im Falle der Fig. 2b. Deshalb ist der Effekt der Absorption (Selbstumkehr) im transversalen Falle viel weniger aus-

gesprochen; dieser Fall hat für theoretische Betrachtungen größere Bedeutung. Das Umbiegen der Kurven in Fig. 2b für verschiedene Linien der diffusen Serie $2p_2 - md$ und auch für die Linie $\lambda$ 2262 kann teilweise eine Folge der Absorption sein.

Als Maß für die Intensität einer Linie wurde die Intensität im Zentrum gemessen. Je nachdem die Linien breiter werden, wird die Energie über ein größeres Wellenlängenbereich verteilt und ist also die zentrale Intensität geringer. Die Linien der diffusen Serie wachsen mit

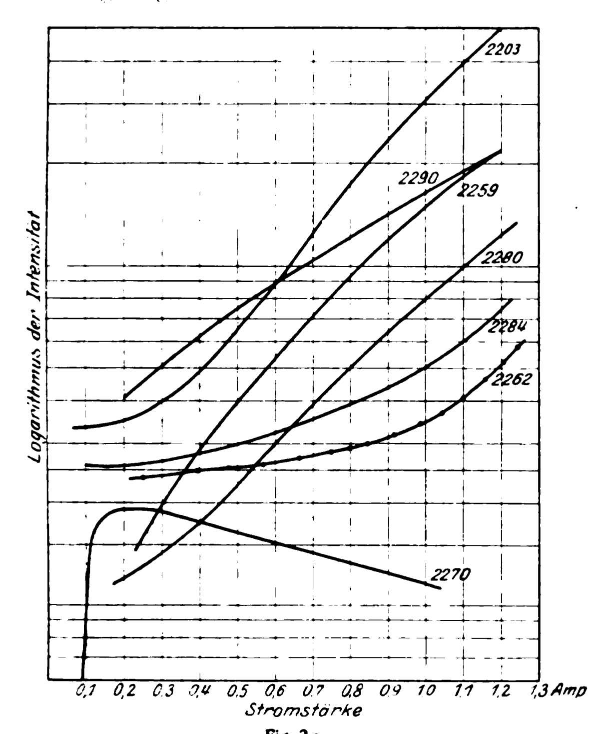



Fig. 2a.
Teil *b*. Transversal.

der Stromstärke in die Breite, wahrscheinlich dem Ionenfelde zufolge. Wir versuchten deshalb diesen Effekt zu vermeiden, indem wir den Spalt des Spektrographen soweit wie möglich wählten, ohne daß benachbarte Linien sich überdeckten. Obwohl der Einfluß der Linienverbreiterung in dieser Weise merklich verringert wurde, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß die oben erwähnte Knickung der Intensität-Stromstärkekurven der diffusen Linien noch teilweise diesem Effekt zuzuschreiben ist. Für eine solche Auffassung spricht auch die Tatsache, daß die scharfe Linie

$\lambda$ 2284 ($2p_3 - 6s$), welche nicht verbreitert wurde, keine Knickung der Kurve zeigt.

Da der transversale Fall viel einfacher ist, werden wir im folgenden die betreffenden Kurven diskutieren. Da fällt es uns gleich auf, daß, während alle gewöhnlichen Bogenlinien mit zunehmendem Strom einen regelmäßigen Zuwachs ihrer Intensität haben, die Intensitätskurve für die verbotene Linie $\lambda$ 2270 ($1S - 2p_1$) ganz abnormales Verhalten zeigt.

So nimmt diese verbotene Linie in einem Gebiete schwacher Stromdichte unter 0,25 Amp./cm² mit wachsendem Strom an Intensität zu, erreicht bei dieser Stromdichte ein Maximum und beginnt dann abzunehmen.

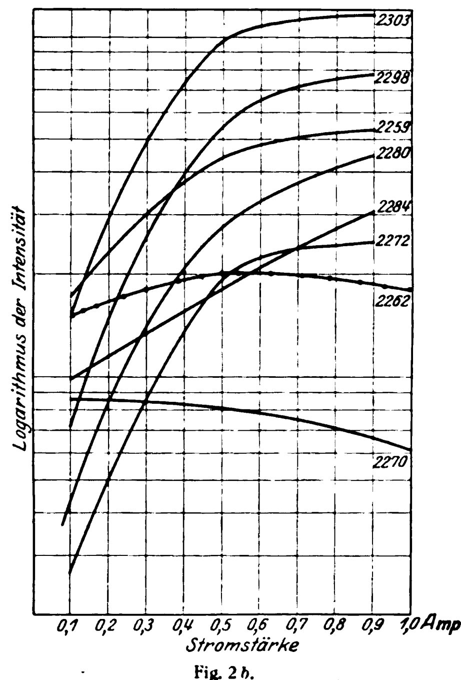



Fig. 2 b.
Teil b. Longitudinal.

Es ist bemerkenswert, daß dieser Wert $i = 0{,}25$ Amp./cm², welcher die Maximaleintensität der verbotenen Linie gibt, genau derselbe ist wie der in den früheren Versuchen von Takamine und Fukuda[1]), sowie auch in den Versuchen von Foote, Takamine und Chenault[2]) erhaltene, welche beiderseits mit einigermaßen verschiedener Aufstellung durchgeführt wurden.

Die Tatsache, daß die verbotene Linie $\lambda$ 2270 bei stärkerem Strom verschwindet, wo die Dichte des Quecksilberdampfes so groß ist, daß sie die starke Verbreiterung der höheren Glieder der diffusen Serie verursacht, dürfte wohl der Grund sein, weshalb diese verbotene Linie nicht in der gewöhnlichen Quarzquecksilberlampe gefunden wird, wo der Druck ziemlich hoch ist.

Weiter ist interessant der merkwürdige Zusammenhang einer diffusen Bande bei $\lambda$ 2345 mit dem Erscheinen der verbotenen Linie. Diese

[1]) Takamine, Fukuda, l. c.

[2]) Foote, Takamine und Chenault, l. c.

Bande war schon von Stark und Wendt[1]) und später von Lord Rayleigh[2]) beobachtet worden, wenn heißer Quecksilberdampf von dem Bogen wegdestilliert wird. Nicht nur tritt diese Bande immer mit der verbotenen Linie zusammen auf, sondern auch die Intensität der Bande scheint mit derjenigen der verbotenen Linie bei verschiedenem Strom Hand in Hand zu gehen.

Da nun schon öfters bemerkt wurde, daß diese Bande einem Hg H-Molekül zuzuschreiben ist, so entsteht die Vermutung, daß die für das Auftreten der verbotenen Linien (2270) günstige Bedingung mit der Bildung solcher Moleküle wie HgH im Zusammenhang stehen dürfte.

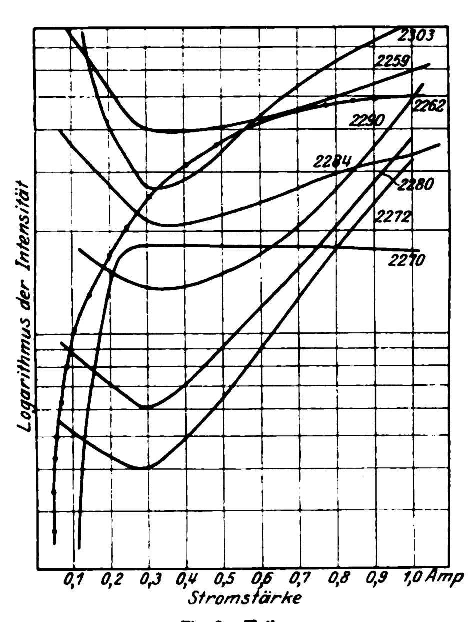



Fig. 3. Teil *a*.

Es gibt in dem untersuchten Gebiete eine Linie $\lambda$ 2262, welche bis jetzt noch nicht in Serien des Bogenspektrums eingeordnet wurde, und welche wir versuchsweise eine Funkenlinie nannten. Nun müssen wir aber bedenken, daß wir in dem Funkenspektrum des Quecksilbers gewöhnlich in diesem Gebiete drei starke Linien dicht nebeneinander beobachten, und zwar $\lambda$ 2260, 2262 und 2264, während wir hier nur die mittlere sehen. Des weiteren dürfen wir aus der Tatsache, daß auch die typischen Funkenlinien von Quecksilber, sowie $\lambda$ 2224, 2407 und 2414, in unserem Spektrum nicht erscheinen, wohl schließen, daß diese Linie $\lambda$ 2262 wahrscheinlich bei einer etwas höheren Spannung erzeugt wird, als die für die gewöhnlichen Bogenlinien erforderliche[3]). Die

[1]) Stark und Wendt, Phys. ZS. 14, 366, 1913.

[2]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc., Juni 1925.

[3]) In einer privaten Mitteilung machte Prof. F. Paschen den Verf. freundlichst darauf aufmerksam, daß er diese Linie $\lambda$ 2262 in der Nähe der Kathode einer Quecksilber-Geisslerröhre, die auch etwas Helium enthielt, beobachtet hatte. Dies entspricht ganz den oben erwähnten Tatsachen.



Intensitätskurven in Fig. 2a und 2b zeigen, daß diese Linie sich einigermaßen verschieden von den gewöhnlichen Bogenlinien verhält. Die Fig. 2a und 2b beziehen sich auf transversale und longitudinale Beobachtung für den Teil *b*, die Fig. 3 und 4 auf die Teile *a* und *b* der Röhre.

§ 4. Diskussion. Bei dem Versuch zur Erörterung der Frage, weshalb die Intensitätskurve für die verbotene Linie $\lambda$ 2270 ($\nu = 1\,S - 2\,p_1$) ein Maximum bei einer gewissen Stromdichte zeigt, werden wir uns zuerst mit der Konzentration von Quecksilberatomen beschäftigen, deren Elektronen sich im $2\,p_1$-Niveau befinden.

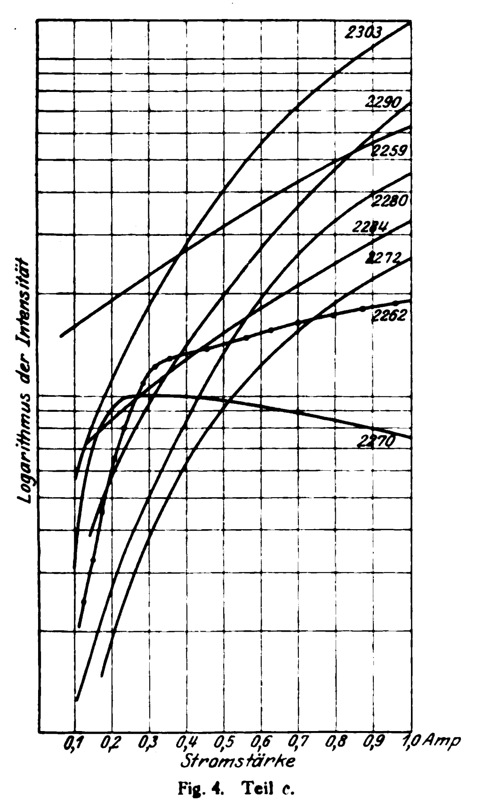


Fig. 4. Teil *c*.

Wir müssen dabei in Betracht ziehen, daß die zwei Zustände $2\,p_1$ und $2\,p_3$ im Quecksilber metastabil sind, während dies für $2\,p_2$ nicht der Fall ist. Unter gewissen Voraussetzungen kann dies zu stärkerer Häufung der Elektronen in diesen zwei Niveaus als in $2\,p_2$ Anlaß geben. Nun dürfen wir aber bei höherer Stromstärke eine größere Anzahl Zusammenstöße zwischen Atomen und Elektronen erwarten. Und so ist es nicht ganz unwahrscheinlich, daß es unter solchen Umständen Übergänge gibt, die wir inter-*p*-Übergänge nennen dürften, d. h. Übergänge von $2\,p_1$ zu $2\,p_2$.

Lassen wir diese Möglichkeit zu, so können wir leicht das Intensitätsmaximum $\lambda$ 2270 erklären, und zwar so, daß die Konzentration von Atomen mit Elektronen auf $2\,p_1$ bis zu einem gewissen Maximum zunimmt und dann mit dem Eintreten dieser inter-*p*-Übergänge wieder abnimmt.

Es würde interessant sein, wenn wir den Anfang dieser inter-$p$-Übergänge nachweisen könnten, indem wir die Ausstrahlung beobachteten: doch gibt es auch die Möglichkeit, daß ein Atom seine Energie durch den Zusammenstoß zweiter Art verliert, ohne daß irgend eine Ausstrahlung auftritt.

Zum Schluß möchte der Verfasser den Herren Prof. Ornstein und Dr. Burger seinen herzlichen Dank für ihre freundlichen Ratschläge aussprechen. sowie Herrn Oudt für seine fortwährende Hilfe bei den Versuchen. Auch den anderen Mitarbeitern des Physikalischen Instituts der Universität Utrecht fühlt der Verfasser sich zu Dank verpflichtet, für die freundliche Hilfe, die sie ihm in verschiedener Weise zuteil werden ließen.

Utrecht, November 1925.

# Die mehrfach periodischen Systeme in der Quantenmechanik.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 27. März 1926.)



Einleitung. In der Heisenbergschen Quantenmechanik gibt es bisher kein allgemeines Verfahren, die Frequenzen der Spektrallinien unabhängig von ihren Intensitäten zu berechnen. Da nun die frühere Quantentheorie überhaupt nur die Frequenzen quantitativ festlegte, wird man sich die Frage stellen: kann man nicht die früheren Methoden gewissermaßen in die Matrizensprache übersetzen und so auch in der neuen Theorie die Termgrößen direkt ermitteln?

Einen Schritt in dieser Richtung hat Dirac[1]) getan; seine Resultate lehren, daß bei bedingt periodischen Systemen die Bestimmung der Frequenzen auf die Aufgabe zurückgeführt werden kann, ein ausgezeichnetes System von kanonischen Variablen aufzufinden, das den Wirkungs- und Winkelvariablen $I$, $w$ der früheren Quantentheorie entspricht. Im Spezialfall des H-Atoms hat Dirac die $I$ berechnet und die Balmerformel verifiziert. Hier soll nun versucht werden, ein allgemeines Verfahren zur Ermittlung der $I$ zu entwickeln, in welchem dieselben als Periodizitätsmoduln einer Wirkungsfunktion eingeführt und durch eine Art komplexer Integration berechnet werden.

§ 1. Die Winkelvariablen. Nach Dirac müssen die $I_j$, $w_k$ folgenden Bedingungen genügen:

1. Sie müssen „kanonische Variable“ sein:

$$\left.\begin{aligned} I_j w_k - w_k I_j &= \frac{h}{2\pi i}\,\delta_{jk}, \quad \delta_{jk} = \begin{cases} 1, & j = k \\ 0, & j \neq k \end{cases}, \\ I_j I_k - I_k I_j &= 0 \\ w_j w_k - w_k w_j &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Definiert man die zeitlichen Ableitungen:

$$\dot{I}_j = \frac{2\pi i}{h}(W I_j - I_j W)$$

$$\dot{w}_k = \frac{2\pi i}{h}(W w_k - w_k W)$$

---

[1]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **110**, 561, 1926.

(Energie $W$ als Funktion der $I_j, w_k$ gedacht), so folgen aus (1) unmittelbar die „Bewegungsgleichungen“:

$$\dot{I}_j = -\frac{\partial W}{\partial w_j}, \quad \dot{w}_k = \frac{\partial W}{\partial I_k}.$$

2. Die Energie $W$ soll allein von den $I_j$ abhängen, $\frac{\partial W}{\partial w_k} = 0$; dann folgt:

$$\dot{I}_j = 0, \quad \dot{w}_k = f(I_j).$$

3. Die orthogonalen Ortskoordinaten $q_i$ und die ihnen konjugierten Impulse $p_i$ sollen periodische Funktionen der $w_k$ mit der Periode 1 sein:

$$q_i = \sum_{\tau_k} A^i_{\tau_k}(I_j)\, e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k}, \quad p_i = \sum_{\tau_k} B^i_{\tau_k}(I_j)\, e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k}.$$

Die Koeffizienten dieser Fourierreihen sind es, welche die Intensitäten der Spektrallinien bestimmen; dies folgt einfach daraus, daß sie sich nach der Heisenbergschen Regel multiplizieren (Matrizenmultiplikation). Bilden wir z. B. das Quadrat von $q_i$:

$$q_i^2 = \sum_{\tau_k} \sum_{\sigma_k} A^i_{\tau_k}(I_j)\, e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k} \,.\, A^i_{\sigma_k}(I_j)\, e^{2\pi i \Sigma \sigma_k w_k}$$

und benutzen die aus (1) folgende Relation:

$$e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k} f(I_j) = f(I_j - \tau_j \,.\, h) \,.\, e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k}, \tag{2}$$

so ergibt sich:

$$q_i^2 = \sum_{\tau_k, \sigma_k} A^i_{\tau_k}(I_j)\, A^i_{\sigma_k}(I_j - \tau_j h) \,.\, e^{2\pi i \Sigma (\tau_k + \sigma_k) w_k}.$$

In dem hier stehenden Fourierkoeffizienten bezieht sich der erste Faktor $A$ auf den „Übergang“ $I_j \rightarrow I_j - \tau_j h$, der zweite auf den „Übergang“ $I_j - \tau_j h \rightarrow I_j - \tau_j h - \sigma_j h$; das entspricht gerade der Heisenbergschen Multiplikationsvorschrift.

Bei der Bildung der zeitlichen Ableitung multiplizieren sich die Fourierkoeffizienten nach Heisenberg mit den Quantenfrequenzen:

$$\dot{q}_i = \sum_{\tau_k} A^i_{\tau_k}(I_j) \,.\, 2\pi i \nu_{\tau_k} \,.\, e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k}.$$

Nun ist aber nach (2):

$$\begin{aligned}
\dot{q}_i &= \frac{2\pi i}{h}(W q_i - q_i W) \\
&= \frac{2\pi i}{h} \cdot \sum_{\tau_k} A^i_{\tau_k} \cdot \{W(I_j)\, e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k} - e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k}\, W(I_j)\} \\
&= \sum_{\tau_k} A^i_{\tau_k} \cdot \frac{2\pi i}{h} \{W(I_j) - W(I_j - \tau_j h)\} \cdot e^{2\pi i \Sigma \tau_k w_k}.
\end{aligned}$$

Der Vergleich mit der ersten Formel für $\dot{q}_i$, die zur Definition der Frequenzen $\nu$ dienen kann, ergibt:

$$\nu = \frac{1}{h} \{W(I_j) - W(I_j - \tau_j h)\}, \quad \tau_j = \text{ganze Zahl}. \tag{3}$$

Nimmt man noch die Forderung hinzu, daß die $I$ eine „geschlossene Menge“ bilden, so folgt sofort, daß die $I$ diskrete Werte haben, welche um ganze Vielfache von $h$ auseinander liegen. Dabei bleibt allerdings die Normierung der $I$ bis auf additive Konstanten unbestimmt, d. h. man kann nicht von vornherein sagen, daß die $I$ selbst ganz- (oder halb-) zahlige Vielfache von $h$ sind. Diese Normierung bestimmt sich nach Heisenberg durch die besonderen Verhältnisse am Rande der Matrizen und kann vermutlich erst im Zusammenhang mit den Intensitätsfragen entschieden werden.

Sehen wir von dieser Unvollkommenheit ab, so ist nach (3) das Frequenzproblem gelöst, wenn es gelungen ist, die Energie als Funktion der $I$ auszudrücken, oder, was dasselbe ist, die $I$ als Funktion von $W$ und der übrigen Integrationskonstanten zu bestimmen. Damit ist die Aufgabe für das Folgende formuliert.

§ 2. Die Wirkungsfunktion und ihre Periodizitätsmoduln. Wir wollen jetzt annehmen, es sei möglich, aus der Hamiltonschen Funktion (etwa durch Separation) die $p_i$ als Funktion der $q_i$ und gewisser Integrationskonstanten darzustellen: letztere denken wir uns gleich hier durch die $I$ ausgedrückt, so daß

$$p_i = p_i(q_i, I_j)$$

wird.

Bei der Definition der Wirkungsfunktion $S$ wird man sich von der Analogie zur klassischen Mechanik leiten lassen, in welcher gilt:

$$dS = \sum_k p_k \, d q_k + \sum_k w_k \, d I_k.$$

Wir machen folgenden Ansatz:

$$S I_j - I_j S = \tfrac{1}{2} \sum_k \{p_k (q_k I_j - I_j q_k) + (q_k I_j - I_j q_k) p_k\}, \tag{4}$$

$$S q_i - q_i S = \tfrac{1}{2} \sum_k \{w_k (I_k q_i - q_i I_k) + (I_k q_i - q_i I_k) w_k\}. \tag{5}$$

Gleichung (4) dient zur Definition von $S$ als Funktion der $I_j$ und $q_i$, Gleichung (5) zur Definition der $w_k$. $S$ ist aber durch (4) nur bis auf

eine additive Funktion der $I_j$ bestimmt; wir fügen deshalb noch eine weitere Bedingung hinzu[1]):

$$
\begin{aligned}
& S.(q_i I_j - I_j q_i) - (q_i I_j - I_j q_i).S \\
= & \tfrac{1}{2} \sum_k \{p_k[q_k(q_i I_j - I_j q_i) - (q_i I_j - I_j q_i) q_k] \\
& \qquad + [q_k(q_i I_j - I_j q_i) - (q_i I_j - I_j q_i) q_k] p_k\} \\
+ & \tfrac{1}{2} \sum_k \{w_k[I_k(q_i I_j - I_j q_i) - (q_i I_j - I_j q_i) I_k] \\
& \qquad + [I_k(q_i I_j - I_j q_i) - (q_i I_j - I_j q_i) I_k] w_k\}
\end{aligned} \tag{6}
$$

Wir identifizieren jetzt die $I$ mit den Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion. Lassen wir die Koordinate $q_n$ einen vollen Umlauf ausführen (näheres siehe § 3) und die übrigen $q_i$ ungeändert, so ändere sich $S$ um $\Delta S = I_n$. Setzen wir Gleichung (4), (5), (6) vor und nach dem Umlauf an und bilden die Differenz, so werden in Gleichung (4) wegen

$$\Delta q_k = 0, \qquad \Delta p_k = 0, \qquad \Delta I_j = 0$$

beide Seiten identisch Null; dagegen gibt Gleichung (5):

$$\Delta S.q_i - q_i.\Delta S = \tfrac{1}{2} \sum_k \{\Delta w_k(I_k q_i - q_i I_k) + (I_k q_i - q_i I_k)\Delta w_k\},$$

woraus mit $\Delta S = I_n$ folgt:

$$\Delta w_k = \begin{cases} 1, & k = n, \\ 0, & k \neq n. \end{cases}$$

Dasselbe ergibt sich aus Gleichung (6). Damit ist nachgewiesen, daß die $q_i$ periodische Funktionen der $w_k$ mit der Periode 1 sind, wie in § 1 gefordert wurde.

Es muß nun noch gezeigt werden, daß auch die erste Forderung des § 1

$$I_j w_k - w_k I_j = \frac{h}{2\pi i}\delta_{jk}$$

erfüllt ist. Zu diesem Zwecke multiplizieren wir Gleichung (4) einmal von vorn mit $+q_i$ und einmal von hinten mit $-q_i$, ferner Gleichung (5) einmal von vorn mit $-I_j$ und einmal von hinten mit $+I_j$ und subtrahieren schließlich Gleichung (6): dadurch wird $S$ eliminiert, und man erhält:

$$
\begin{aligned}
& \sum_k \{(p_k q_i - q_i p_k)(I_j q_k - q_k I_j) + (I_j q_k - q_k I_j)(p_k q_i - q_i p_k)\} \\
= & \sum_k \{(I_j w_k - w_k I_j)(I_k q_i - q_i I_k) + (I_k q_i - q_i I_k)(I_j w_k - w_k I_j)\}
\end{aligned} \tag{7}
$$

[1]) Der Nachweis, daß hierdurch $S$ nicht überbestimmt ist, ist mir noch nicht gelungen.

Sind nun die „Quantenbedingungen“ für die Variablen $q_i p_i$

$$p_k q_i - q_i p_k = \frac{h}{2\pi i}\delta_{ik}$$

erfüllt, so kann (7) als Identität in den Unabhängigen $q_i$, $I_j$ nur dann gelten, wenn auch

$$I_j w_k - w_k I_j = \frac{h}{2\pi i}\delta_{jk}$$

ist. Damit ist gezeigt, daß die Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion tatsächlich die in § 1 geforderten Eigenschaften besitzen, und wir brauchen nur noch anzugeben, wie dieselben als Funktion der Energie zu berechnen sind.

§ 3. Die „komplexe Integration“. Beschränken wir uns auf separierbare Systeme, so hängt $p_k$ nur von dem ihm konjugierten $q_k$ ab, und man kann (4) ähnlich wie in der gewöhnlichen Mechanik durch den Ansatz befriedrigen:

$$\left.\begin{aligned} S &= \sum_k S_k(q_k, I_j) \\ S_k I_j - I_j S_k &= \tfrac{1}{2}\{p_k(q_k I_j - I_j q_k) + (q_k I_j - I_j q_k) p_k\}. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

$I_j$ ist dann einfach der Periodizitätsmodul von $S_j$. Zur Abkürzung lassen wir im folgenden die Indizes $j$, $k$ fort.

Bekanntlich erhält man bei der Separation $p$ als eine zweideutige Funktion von $q$ (Quadratwurzel), die man etwa auf einer zweiblättrigen Riemannschen Fläche darstellen kann. Der in § 2 vorgenommene Umlauf von $q$ erfolgt in dieser Riemannschen Fläche um einen Verzweigungsschnitt, der zwei Verzweigungspunkte verbindet. In dieser komplexen Ebene gilt nun, wie wir zeigen werden, ein dem Cauchyschen Integralsatz entsprechender Satz; die durch (8) definierte Funktion $S$ ($S_k$) kehrt nämlich beim Umlauf um eine Kurve, in deren Innern $p$ regulär von $q$ abhängt, zu ihrem Ausgangswert zurück, während sie beim Umlauf um einen Verzweigungsschnitt oder um einen „Pol“ von $p$ eine endliche Änderung erfährt. Man kann also den oben definierten Periodizitätsmodul von $S$ dadurch gewinnen, daß man statt um den Verzweigungsschnitt um die Pole von $p$ in dem einen Blatt der Riemannschen Fläche umläuft, genau entsprechend dem Sommerfeldschen Verfahren zur Berechnung der „Phasenintegrale“ $\int p\, dq$.

Wir wollen der Einfachheit halber um den Punkt $q = 0$ herumlaufen und zeigen, daß $S$ bei diesem Umlauf dann und nur dann eine endliche Änderung erfährt, wenn in der Reihenentwicklung

$$p = \sum_n P_n q^n = \sum_n q^n P_n' \quad (9)$$

$P_{-1}$ und $P'_{-1}$ von Null verschieden sind, mit anderen Worten, daß nur die Glieder $n = -1$ in dieser Reihe nach (8) logarithmische Glieder in $S$ erzeugen. Zu diesem Zwecke müssen wir wissen: wie drückt sich $\log q \,.\, I - I \,.\, \log q$ durch $I$ und $q$ aus?

Zunächst einige allgemeinere Formeln. Sei zur Abkürzung:

$$\left.\begin{aligned} X_0 &= I \\ X_1 &= Iq - qI \\ X_2 &= (Iq - qI)\,q - q\,(Iq - qI) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ X_s &= X_{s-1}\,q - q\,X_{s-1}. \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Dann gilt allgemein:

$$\left.\begin{aligned} I \,.\, f(q) &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{1}{s!} f^{(s)}(q) \,.\, X_s, \\ f(q) \,.\, I &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s!} X_s \,.\, f^{(s)}(q). \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

Wir beweisen die erste Formel für eine Potenz von $q$ durch vollständige Induktion. Für $f(q) = 1$ und $f(q) = q$ kann man (11) unmittelbar verifizieren. Gilt aber (11) für $f(q) = q^n$:

$$I q^n = \sum_s \frac{n!}{s!\, \overline{n-s}\,!}\, q^{n-s} X_s,$$

so auch für $f(q) = q^{n+1}$; denn:

$$\begin{aligned} I q^{n+1} &= \sum_s \frac{n!}{s!\, \overline{n-s}\,!}\, q^{n-s} X_s\, q \\ &= \sum_s \frac{n!}{s!\, \overline{n-s}\,!}\, q^{n-s} (q\, X_s + X_{s+1}) \\ &= \sum_s \left( \frac{n!}{s!\, \overline{n-s}\,!} + \frac{n!}{\overline{s-1}\,!\, \overline{n-s+1}\,!} \right) q^{n+1-s} X_s \\ &= \sum_s \frac{\overline{n+1}\,!}{s!\, \overline{n+1-s}\,!}\, q^{n+1-s} X_s, \end{aligned}$$

was zu beweisen war. Analog beweist man die zweite Formel (11).

Setzt man in (11) speziell

$$f(q) = \log q, \quad f^{(s)}(q) = (-1)^{s-1} (s-1)!\, q^{-s} \quad (s \geqq 1),$$

so kommt:

$$\log q \,.\, I - I \,.\, \log q = \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s}\, q^{-s} X_s = -\sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s} X_s\, q^{-s}. \qquad (12)$$

Kehren wir nun zu unserer Aufgabe zurück. Wir setzen die Reihen (9) in (8) ein und heben speziell das Glied $n = -1$ hervor:

$$SI - IS = \tfrac{1}{2}\{\cdots + P_{-1}(I - q^{-1}Iq) + \cdots \\ + \cdots + (qIq^{-1} - I)P'_{-1} + \cdots\} \tag{13}$$

Ähnlich schreiben wir (12) unter Hervorhebung des Gliedes $s = 1$:

$$\log q \,.\, I - I \,.\, \log q = (I - q^{-1}Iq + \cdots \\ = (qIq^{-1} - I) + \cdots \tag{14}$$

Tatsächlich zeigt sich bei den Anwendungen, daß die Glieder $s = 2, 3, \ldots$ in (12) höhere Glieder in der Potenzentwicklung nach $q$ darstellen und bei der Lösung der Gleichung (13) mit den Gliedern $n > -1$ der Entwicklung von $p$ vereinigt werden können. Diese aber liefern, wie man sich mit Hilfe von (11) leicht überzeugt, eine gewöhnliche Potenzreihe für $S$ ohne weitere logarithmische Beiträge. Die Lösung von (13) lautet also nach (14):

$$S = \tfrac{1}{2}\{P_{-1} \,.\, \log q + \log q \,.\, P'_{-1} + \sum C_r q^r + \sum q^r C'_r\}$$

und der Umlaufsmodul ist

$$\pm 2\pi i \cdot \frac{P_{-1} + P'_{-1}}{2}. \tag{15}$$

§ 4. **Anwendung auf den linearen harmonischen Oszillator.** Hier lautet die Hamiltonsche Funktion:

$$H(p, q) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 = W,$$

woraus:

$$p = \sqrt{2mW - m^2 \omega^2 q^2}. \tag{16}$$

Der einzige Pol von $p$ ist $q = \infty$. Die Laurentsche Reihe lautet:

$$\left.\begin{aligned} p &= i m \omega q + \left(\frac{W}{i\omega} + \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right) q^{-1} + \cdots \\ &= i m \omega q + q^{-1}\left(\frac{W}{i\omega} - \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right) + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

denn durch Quadrieren der ersten Reihe erhält man:

$$p^2 = -m^2 \omega^2 q^2 + m(qWq^{-1} + W) + \frac{h}{2\pi} m \omega + \cdots$$

Da aber

$$Wq - qW = \frac{h}{2\pi i}\dot{q} = \frac{h}{2\pi i}\frac{p}{m} = \frac{h}{2\pi i m}\cdot(i m \omega q + \cdots), \tag{18}$$

so folgt:

$$q W q^{-1} = W - \frac{h}{2\pi} \cdot \omega + \cdots,$$

$$m(q W q^{-1} + W) = 2 m W - \frac{h}{2\pi} m \omega + \cdots,$$

$$p^2 = -m^2 \omega^2 q^2 + 2 m W + \cdots,$$

was zu beweisen war. Ähnlich verifiziert man die zweite Reihenentwicklung (17) für $p$.

Durch Einsetzen von (17) in (8) kommt:

$$\left.\begin{aligned} SI - IS &= \tfrac{1}{2} i m \omega (q^2 I - I q^2) \\ &+ \frac{1}{2}\left(\frac{W}{i\omega} + \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)(I - q^{-1} I q) \\ &+ \frac{1}{2}(q I q^{-1} - I)\left(\frac{W}{i\omega} - \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right) + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Unter Benutzung der Relation (14) erhält man hierfür die Lösung:

$$S = \frac{1}{2} i m \omega q^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{W}{i\omega} + \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)\log q$$
$$+ \log q \cdot \frac{1}{2}\left(\frac{W}{i\omega} - \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right) + \cdots \tag{20}$$

und der Periodizitätsmodul ist

$$2\pi i \left\{\frac{1}{2}\left(\frac{W}{i\omega} + \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{W}{i\omega} - \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)\right\}$$

oder

$$I = \frac{2\pi W}{\omega}. \tag{21}$$

Wir müssen uns noch nachträglich überzeugen, daß die Glieder $s = 2, 3, \ldots$ in (12), die wir hier außer acht gelassen haben, unter die höheren Entwicklungsglieder fallen. Nach (18) ist:

$$X_1 = I q - q I = \frac{2\pi}{\omega}(W q - q W) = \frac{h}{i m \omega} p,$$

$$X_2 = X_1 q - q X_1 = \frac{h}{i m \omega}(p q - q p) = -\frac{h^2}{2\pi m \omega} = \text{const},$$

$$q^{-2} X_2 = X_2 q^{-2} = \text{const}.\, q^{-2},$$

$$X_3 = X_2 q - q X_2 = 0, \qquad X_4 = \cdots = 0.$$

Die Reihe (12) bricht also bei dem Gliede $s = 2$ ab, und dieses ist von der Ordnung $q^{-2}$, fällt also unter die in (19) durch die Punkte angedeuteten Glieder.

Damit ist die Formel (21) sichergestellt. Durch Einsetzen in (3) ergibt sich:

$$\nu = \frac{\omega \tau}{2\pi}.$$

§ 5. **Das H-Atom ohne Relativität.** Wir behandeln das H-Atom als ebenes Problem mit der Hamiltonfunktion:

$$H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) - \frac{eE}{r} = W, \quad r^2 = x^2 + y^2. \tag{22}$$

$$p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i}, \quad p_y y - y p_y = \frac{h}{2\pi i}. \tag{23}$$

$$\left.\begin{array}{ll} xy = yx & p_x p_y = p_y p_x \\ x p_y = p_y x & y p_x = p_x y. \end{array}\right\} \tag{24}$$

Zur Transformation auf Polarkoordinaten führen wir nach Pauli[1]) einen Radialimpuls $p_r$ ein, und zwar wollen wir denselben definieren durch die Gleichungen:

$$p_r r - r p_r = \frac{h}{2\pi i}. \tag{25}$$

$$p_r r + r p_r = p_x x + x p_x + p_y y + y p_y. \tag{26}$$

Ferner sei

$$p_\varphi = x p_y - y p_x = p. \tag{27}$$

Dann folgt aus (23), (24):

$$p r^2 = r^2 p, \quad p(p_r r + r p_r) = (p_r r + r p_r) p.$$

Hieraus unmittelbar:

$$p r = r p, \quad p p_r = p_r p. \tag{28}$$

Schließlich definieren wir noch einen Winkel $\varphi$ durch den Ansatz:

$$x + iy = r e^{i\varphi} \tag{29}$$

und fordern:

$$p\varphi - \varphi p = \frac{h}{2\pi i}, \quad r\varphi = \varphi r, \quad p_r \varphi = \varphi p_r. \tag{30}$$

Man überzeugt sich leicht, daß diese Bedingungen einander nicht widersprechen, z. B. ist nach (30) und (28):

$$p \cdot r e^{i\varphi} - r e^{i\varphi} \cdot p = i r e^{i\varphi}(p\varphi - \varphi p) = \frac{h}{2\pi} r e^{i\varphi},$$

andererseits nach (29), (27) und (23), (24):

$$\begin{aligned} p \cdot r e^{i\varphi} - r e^{i\varphi} p &= (px - xp) + i(py - yp) \\ &= -y \cdot \frac{h}{2\pi i} + ix \cdot \frac{h}{2\pi i} = \frac{h}{2\pi}(x + iy). \end{aligned}$$

---

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **35**, 336, 1926. Vgl. die Formeln (45), (46) daselbst S. 349, 350.

Nach (25), (28), (30) sind $r$, $p_r$ und $\varphi$, $p_\varphi = p$ ein System kanonischer Variabeln.

Zur Transformation der Hamiltonfunktion (22) bemerken wir, daß zufolge (23), (24), (26) und (27) die Identität besteht:

$$\frac{(p_x^2 + p_y^2) r^2 + r^2 (p_x^2 + p_y^2)}{2} = \left(\frac{p_r r + r p_r}{2}\right)^2 + p^2 - \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2.$$

Andererseits gilt nach (25):

$$\left(\frac{p_r r + r p_r}{2}\right)^2 = \frac{p_r^2 r^2 + r^2 p_r^2}{2} + \frac{3}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2.$$

Durch Vergleich dieser beiden Formeln erhält man:

$$p_x^2 + p_y^2 = p_r^2 + \frac{p^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{r^2}, \tag{31}$$

und nach (22):

$$p_r^2 + \frac{p^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2}{r^2} = 2m\left(W + \frac{eE}{r}\right). \tag{32}$$

Ferner gilt noch nach (25):

$$\left(\frac{p_r r + r p_r}{2}\right)^2 = r p_r^2 r - \frac{1}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2. \tag{33}$$

Folglich nach (32):

$$\left(\frac{p_r r + r p_r}{2}\right)^2 + p^2 = 2m(rWr + eEr). \tag{34}$$

Schließlich bilden wir noch mit (32):

$$p_r^2 r - r p_r^2 = 2 p_r \cdot \frac{h}{2\pi i} = 2m(Wr - rW),$$

$$p_r = m \cdot \frac{2\pi i}{h}(Wr - rW) = m\dot{r}. \tag{35}$$

Für die Wirkungsfunktion machen wir nach (8) den Ansatz

$$S = S_\varphi + S_r. \tag{36}$$

Die Periodizitätsmoduln von $S_\varphi$ und $S_r$ sind $I_\varphi$ bzw. $I_r$. Für $S_\varphi$ gilt:

$$\left.\begin{aligned} S_\varphi I_\varphi - I_\varphi S_\varphi &= \tfrac{1}{2}\{p(\varphi I_\varphi - I_\varphi \varphi) + (\varphi I_\varphi - I_\varphi \varphi)p\} \\ S_\varphi I_r - I_r S_\varphi &= \tfrac{1}{2}\{p(\varphi I_r - I_r \varphi) + (\varphi I_r - I_r \varphi)p\} \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Da $I_\varphi$ und $I_r$ Funktionen von $W$ und $p$ sind, gilt [aus (28) und (32) folgt $pW = Wp$]:

$$I_\varphi p = p I_\varphi, \quad I_r p = p I_r.$$

Folglich kann man (37) auch schreiben:

$$S_\varphi I_\varphi - I_\varphi S = \tfrac{1}{2}\{(p\varphi + \varphi p) I_\varphi - I_\varphi (p\varphi + \varphi p)\}$$
$$S_\varphi I_r - I_r S = \tfrac{1}{2}\{(p\varphi + \varphi p) I_r - I_r (p\varphi + \varphi p)\}$$

Also wird

$$S_\varphi = \frac{p\varphi + \varphi p}{2} + \text{const.} \tag{38}$$

Bei einem Umlauf ändert sich $\varphi$ nach (29) um $2\pi$; folglich wird

$$I_\varphi = 2\pi p. \tag{39}$$

Zur Bestimmung von $I_r$ wenden wir die in § 3 entwickelte Methode an. $S_r$ ist bestimmt durch Gleichung (8):

$$\left.\begin{aligned} S_r I_\varphi - I_\varphi S_r &= \tfrac{1}{2}\{p_r(r I_\varphi - I_\varphi r) + (r I_\varphi - I_\varphi r) p_r\} \\ S_r I_r - I_r S_r &= \tfrac{1}{2}\{p_r(r I_r - I_r r) + (r I_r - I_r r) p_r\} \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

Die erste dieser Gleichungen gibt wegen (39) und (28) beiderseits identisch Null. In der zweiten Gleichung (40) lassen wir der Einfachheit halber die Indizes $r$ weg. $I = I_r$ setzt sich additiv zusammen aus den „Residuen“ von $p_r$ in den „Polen“ $r = 0$ und $r = \infty$.

Die Entwicklung bei $r = \infty$ lautet:

$$\left.\begin{aligned} p_r &= (2mW)^{1/2} + eE\cdot\left(\frac{2W}{m}\right)^{-1/2}\cdot r^{-1} + \cdots \\ &= (2mW)^{1/2} + r^{-1}\cdot eE\cdot\left(\frac{2W}{m}\right)^{-1/2} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Denn durch Quadrieren dieser Reihen erhält man:

$$\begin{aligned} p_r^2 &= 2mW + meE(r^{-1} + W^{-1/2} r^{-1} W^{1/2}) + \cdots \\ &= 2mW + meE(r^{-1} + W^{1/2} r^{-1} W^{-1/2}) + \cdots \end{aligned} \tag{42}$$

Nach (35) ist aber

$$\begin{aligned} Wr - rW &= W^{1/2}(W^{1/2} r - r W^{1/2}) + (W^{1/2} r - r W^{1/2}) W^{1/2} \\ &= \frac{h}{2\pi i m}\cdot p_r = \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{2W}{m}\right)^{1/2} + \cdots \end{aligned}$$

$$W^{1/2} r - r W^{1/2} = \frac{h}{2\pi i\sqrt{2m}} + \cdots$$

$$r^{-1} W^{1/2} - W^{1/2} r^{-1} = \frac{h}{2\pi i\sqrt{2m}}\cdot r^{-2} + \cdots$$

$$\left.\begin{aligned} W^{-1/2} r^{-1} W^{1/2} &= r^{-1} + \frac{h}{2\pi i\sqrt{2m}} W^{-1/2} r^{-2} + \cdots \\ W^{1/2} r^{-1} W^{-1/2} &= r^{-1} - \frac{h}{2\pi i\sqrt{2m}} r^{-2} W^{-1/2} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Hierdurch wird (42) in den Gliedern mit $r^0$ und $r^{-1}$ mit (32) identisch.

Die Reihen (41) sind nun in die zweite Gleichung (40) einzusetzen:

$$\left.\begin{aligned} SI-IS = \tfrac{1}{2}\Big\{&(2mW)^{1/2}(rI-Ir)+(rI-Ir)(2mW)^{1/2} \\ &+eE\left(\frac{2W}{m}\right)^{-1/2}\cdot(I-r^{-1}Ir) \\ &+(rIr^{-1}-I)\,.\,eE\left(\frac{2W}{m}\right)^{-1/2}+\cdots\Big\} \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Die Lösung lautet nach (14):

$$\begin{aligned} S = \frac{1}{2}\Big\{&(2mW)^{1/2}r + r(2mW)^{1/2} \\ &+eE\left(\frac{2W}{m}\right)^{-1/2}\log r+\log r\,.\,eE\left(\frac{2W}{m}\right)^{-1/2}+\cdots\Big\}. \end{aligned} \tag{45}$$

Der Umlaufsmodul wird demnach:

$$2\pi i\,.\,eE\left(\frac{2W}{m}\right)^{-1/2}. \tag{46}$$

Zur Entwicklung bei $r=0$ gehen wir von Gleichung (34) aus. Wegen $qr=rp$, $pW=Wp$ können wir hier binomisch entwickeln:

$$\begin{aligned} \frac{p_r r + r p_r}{2} &= \sqrt{-p^2+2m(rWr+eEr)} \\ &= ip\,.\sum_{n=0}^{\infty}\binom{1/2}{n}\left[\frac{-2m(rWr+eEr)}{p^2}\right]^n. \end{aligned}$$

$$\left.\begin{aligned} p_r &= \left(\frac{p_r r + r p_r}{2}+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)r^{-1}, \\ &= r^{-1}\left(ip+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)+\frac{m}{ip}(rW+eE)+\cdots, \\ p_r &= r^{-1}\left(\frac{p_r r + r p_r}{2}-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right), \\ &= \left(ip-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)r^{-1}+\frac{m}{ip}(Wr+eE)+\cdots \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

Man überzeugt sich leicht, daß die folgenden Glieder keine Beiträge von der Ordnung $r^{-1}$ mehr liefern. (47) in (40) eingesetzt, ergibt:

$$\begin{aligned} SI-IS = \frac{1}{2}\Big\{&\left(ip-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)(I-r^{-1}Ir) \\ &+(rIr^{-1}-I)\left(ip+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)+\cdots\Big\}, \end{aligned} \tag{48}$$

$$\left.\begin{aligned} S &= \frac{1}{2}\Big\{\left(ip-\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)\log r+\log r\left(ip+\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right)+\cdots\Big\}, \\ &= ip\,.\log r+\cdots, \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

und der Umlaufsmodul wird

$$- 2 \pi p. \tag{50}$$

Der Periodizitätsmodul ist die Summe von (46) und (50):

$$I = I_r = 2\pi \left[ e E \left( \frac{-2 W}{m} \right)^{-1/2} - p \right]. \tag{51}$$

Folglich mit (39):

$$W = - \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{(I_r + I_\varphi)^2}. \tag{52}$$

Dies ist die Termformel der Balmerserie, wobei allerdings die Frage der Normierung der $I$ offen bleibt (vgl. § 1).

Nachträglich muß wiederum nachgesehen werden, daß die Glieder $s = 2, 3, \ldots$ in (12) von höherer Ordnung sind, so daß wir berechtigt waren, sie im vorigen zu vernachlässigen. Bei $r = \infty$ erhält man für

$$X_2 = (I r - r I) r - r (I r - r I) = \frac{e E . h^2}{2 \pi i} \cdot \frac{W^{-3/2}}{\sqrt{2 m}} + \cdots,$$

desgleichen beginnen $X_3, X_4, \ldots$ mit der nullten Potenz von $r$, so daß die Glieder $r^{-2} X_2$, $X_2 r^{-2}$ usw. tatsächlich für uns belanglos sind. Bei $r = 0$ ist mir der entsprechende Reihenansatz noch nicht gelungen.

Fügt man in der Hamiltonfunktion (22) ein zentralsymmetrisches Dipolfeld const/$r^2$ hinzu, so ändert sich offenbar in (32) und (34) nur $p^2$ um eine Konstante. Die Rechnung verläuft genau wie oben; für den Umlaufsmodul um $r = 0$ erhält man statt (50): $-2\pi \sqrt{p^2 - \text{const}}$. Für die Energie erhält man demnach statt (52):

$$W = - \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{(I_r + \sqrt{I_\varphi - \text{const}})^2}, \tag{53}$$

was einer Serienformel vom Rydbergschen Typus entspricht.

§ 6. Das H-Atom mit Relativität. In diesem Falle lautet die Energiegleichung nach Sommerfeld:

$$p_x^2 + p_y^2 = 2 m \left( W + \frac{e E}{r} \right) + \frac{1}{c^2} \left( W + \frac{e E}{r} \right)^2. \tag{54}$$

Definiert man die Impulse $p_r$, $p$ wie in § 5, so gilt wieder die Identität (31), und man erhält:

$$p_r^2 = A + r^{-1} B + B r^{-1} + \left[ C + \frac{1}{4} \left( \frac{h}{2 \pi} \right)^2 \right] r^{-2}, \tag{55}$$

wo

$$A = 2 m W + \frac{W^2}{c^2}, \quad B = m e E \left( 1 + \frac{W}{m c^2} \right), \quad C = - p^2 + \frac{e^2 E^2}{c^2}. \tag{56}$$

Oder auch wegen (33):

$$\left( \frac{p_r r + r p_r}{2} \right)^2 = r A r + B r + r B + C. \tag{57}$$

Schließlich folgt noch aus (55):

$$p_r^2 r - r p_r^2 = \frac{h}{2\pi i} \cdot 2 p_r = A r - r A + r^{-1} B r - r B r^{-1}.$$

$$p_r = \frac{2\pi i}{h} \cdot \frac{m}{2} \left\{ \left[ 1 + \frac{1}{m c^2} \left( W + \frac{eE}{r} \right) \right] (W r - r W) \right.$$
$$\left. + (W r - r W) \left[ 1 + \frac{1}{m c^2} \left( W + \frac{eE}{r} \right) \right] \right\}, \tag{58}$$

anders geschrieben:

$$p_r = \frac{1}{2} \left\{ \frac{m}{\sqrt{1 - \beta^2}} \cdot \dot{r} + \dot{r} \cdot \frac{m}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right\}.$$

Die Berechnung von $S_\varphi$ und $I_\varphi$ verläuft genau wie im unrelativistischen Falle; man erhält wie in (39)

$$I_\varphi = 2 \pi p. \tag{59}$$

$I_r$ setzt sich wiederum aus den Umlaufsmoduln von $S_r$ bei $r = \infty$ und $r = 0$ zusammen. Bei $r = \infty$ lautet die Entwicklung von $p_r$ nach (55):

$$p_r = \sqrt{A} + \frac{B}{\sqrt{A}} r^{-1} + \cdots = \sqrt{A} + r^{-1} \frac{B}{\sqrt{A}} + \cdots \tag{60}$$

Daß dies mit (55) übereinstimmt, folgt daraus, daß (bei $r = \infty$) gilt:

$$fu(A, B) . r - r . fu(A, B) = \text{const} + \cdots,$$
$$r^{-1} fu(A, B) - fu(A, B) r^{-1} = \text{const}\, r^{-2} + \cdots$$

Aus (60) ergibt sich der Umlaufsmodul

$$2 \pi i \frac{B}{\sqrt{A}} \cdot \tag{61}$$

Weniger übersichtlich ist die Entwicklung bei $r = 0$. Von (57) ausgehend finden wir

$$\left. \begin{aligned} \frac{p_r r + r p_r}{2} &= \sqrt{C + B r + r B + r A r}, \\ &= \sqrt{C} \sum_{n=0}^{\infty} \binom{1/2}{n} \left[ \frac{B r + r B + r A r}{C} \right]^n . \end{aligned} \right\} \tag{62}$$

Bildet man jetzt

$$p_r = \left( \frac{p_r r + r p_r}{2} + \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi i} \right) r^{-1} = r^{-1} \left( \frac{p_r r + r p_r}{2} - \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi i} \right), \tag{63}$$

so ist zu beachten, daß jetzt $B$ [vgl. (56)] nicht mehr wie in § 5 mit $r$ vertauschbar ist; vielmehr ist nach (56)

$$B r - r B = \frac{eE}{c^2} (W r - r W). \tag{64}$$

Indem wir uns auf die erste relativistische Näherung beschränken, d. h. Glieder mit $c^{-4}$ unterdrücken, können wir in (64) offenbar nach (58) $Wr - rW$ mit $h/2\pi i m \cdot p_r$ identifizieren:

$$Br - rB = \frac{eE}{mc^2} \cdot \frac{h}{2\pi i} \cdot p_r - \cdots, \tag{65}$$

ferner können wir hier in dieser Näherung die in § 5 berechneten unrelativistischen Reihen für $p_r$ (47) einsetzen. Man sieht dann, daß in den Reihen (63) jetzt auch Glieder mit $r^{-2}$ auftreten (in den höheren relativistischen Näherungen auch solche mit $r^{-3}$ usw.). In dem maßgebenden Gliede mit $r^{-1}$ kommt aber wieder nur das Glied $n = 0$ in (62) zur Geltung:

$$p_r = r^{-1}\left(\sqrt{C} - \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right) - \cdots = \left(\sqrt{C} - \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi i}\right) r^{-1} + \cdots \tag{66}$$

Die Glieder $n = 1, 2$ usw. in (62) liefern zwar auch in (63) einzelne Glieder mit $r^{-1}$; doch habe ich mich überzeugt, daß sämtliche Beiträge der Glieder $n = 1$ und 2 in (62) entweder einander wegheben oder von den Beiträgen niederster Ordnung des Gliedes $n = 3$ weggehoben werden, woraus wohl geschlossen werden darf, daß die Koeffizienten von $r^{-1}$ in (66) vollständig sind. Damit erhält man den Umlaufsmodul

$$2\pi i \sqrt{C}. \tag{67}$$

Zusammen mit (61):

$$I_r = 2\pi\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} - \sqrt{-C}\right). \tag{68}$$

Dies ist mit (56) genau die Formel, aus der Sommerfeld die Feinstruktur der Balmerserie ableitete. Allerdings haben wir diese Formel hier nur in der ersten relativistischen Näherung verifiziert; die höheren Näherungen dürften nach dieser Methode nicht ohne größeren Rechenaufwand ausführbar sein [1]).

Hamburg, Institut für theoretische Physik, März 1926.

---

[1]) Herr Pauli hat nach mündlicher Mitteilung Gleichung (68) durch eine Störungsrechnung erhalten und dabei gefunden, daß die Drehimpulse $I_\varphi$ halbzahlig zu normieren sind, was bekanntlich der ursprünglichen Sommerfeldschen Deutung der $H$-Feinstruktur widerspricht. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung wird aber dadurch wieder hergestellt, daß man mit Goudsmit dem Elektron ein magnetisches Moment zuschreibt (vgl. Heisenberg und Jordan, ZS. f. Phys., im Erscheinen.

# Optische Anregung des Zinkdampfes.

Von N. Ponomarev und A. Terenin in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. März 1926.)

In Zn-Dampf von $5 \cdot 10^{-4}$ mm (280° C) Dampfdruck werden durch Bestrahlung mit einem Zn-Vakuumbogen die Linien 3076 ($1\,S \longleftrightarrow 2\,p_2$) und 2139 ($1\,S \longleftrightarrow 2\,P$) zum Leuchten angeregt.

Als Fortsetzung der früher mitgeteilten Versuche [1]) über die optische Anregung von Dämpfen einiger Metalle wurde in derselben Anordnung der Zn-Dampf untersucht.

Zur Erregung wurde ein Zn-Vakuumbogen gebraucht, der dieselbe Gestalt wie die früher verwendeten Bogen in Dämpfen von Cd, Tl, Pb und Bi hatte. Der 110-Volt-Bogen wurde bei einer Stromstärke von 2,5 bis 3 Amp. und etwa 40 Volt Spannung an den Elektroden betrieben. Es erwies sich in mancher Hinsicht vorteilhafter, einen 500-Volt-Bogen anzuwenden, bei welchem die Stromstärke ohne Erlöschen des Bogens bis zu 2 Amp. verringert werden konnte. Die Elektrodenspannung betrug dabei 100 Volt. Dieser Bogen brennt ruhiger, ohne die großen Intensitätsschwankungen des 110-Volt-Bogens aufzuweisen. Außerdem gewinnen im 500-Volt-Bogen die kurzwelligeren Linien merklich an Intensität: dies scheint mit dem geringeren Dampfdruck und der Erhöhung der Elektrodenspannung zusammenzuhängen. Der einzige Nachteil dieses Bogens ist der, daß die gesamte Helligkeit kleiner als die des 110-Volt-Bogens ist, doch ist das durch die erhöhte Lebensdauer des Bogenbehälters voll erkauft.

Der Dampfbehälter und die Öfen waren die früheren. Es erwies sich als bequem, eine Öffnung im Ofen, welche den Austritt des erregenden Lichtes ermöglicht, zu durchbohren. Dadurch wird die Zerstreuung des Lichtes im Innern des Ofens vermieden und zugleich die Justierung des Strahlenganges erleichtert.

Anfangs wurde das erregte Leuchten zum Aufsuchen des günstigsten Dampfdruckes [2]) wie üblich ohne Spektralzerlegung photographiert. Der günstigste Druck ergab sich dabei als etwa $5 \cdot 10^{-4}$ mm (wie bei Cd),

---

[1]) Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925.

[2]) Dieser Dampfdruck entspricht nicht der wahren Maximalintensität des Leuchtens, sondern ist nur ein optimaler Wert bei der benutzten Art der Beobachtung, bei welcher etwa der mittlere Teil des Leuchtrohrs auf den Spalt abgebildet wurde.

welcher einer Erhitzung des Zn-Bodenkörpers bis zu 280° C entspricht. Es gelang nicht, das Leuchten mit der großen Lichtstärke zu bekommen, wie es früher für andere Metalle der Fall war. Die Aufnahmezeiten waren im Durchschnitt vier- bis sechsmal größer als bei Cd. Der Grund hierfür kann in der kleinen Intensität der erregenden Lichtquelle liegen.

Der Ofen, welcher den Dampfbehälter erhitzte, wurde ständig bis zu 500° erwärmt.

Die Aufnahmen mit dem Spektrographen zeigen neben Spuren von zerstreutem falschen Licht[1]) nur die zwei Linien 3076 und 2139 (vgl. Fig. 1). Die Platte mußte eine Stunde lang exponiert werden, während früher bei Cd und 110-Volt-Bogen 15 Minuten genügten.

Bei Vergleichung des Spektrums des Leuchtens mit dem des Bogens fiel es auf, daß die Linie 2139 im Leuchten im Vergleich mit 3076 an Intensität gewonnen hatte.

Um eine ungefähre grobe Schätzung dieser Intensitätsverhältnisse zu bekommen, wurde das Spektrum des Bogens bei verschieden langer

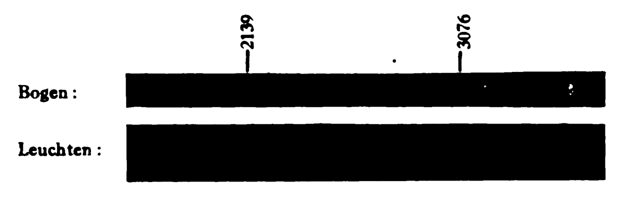



Fig. 1. Zn.

Expositionszeit und verschiedener Intensität aufgenommen. Die Änderung der Intensität erfolgte durch Abblendung des Quarz-Flußspat-Achromaten, welcher das Bild der Lichtquelle auf dem Spalt entwarf. Als Blende diente ein horizontaler Spalt, dessen Weite stufenweise verändert werden konnte. Um die unvermeidlichen Intensitätsschwankungen der Lichtquelle zu mildern, mußten lange Aufnahmezeiten verwendet werden. Für diese Aufnahmen war der Spalt des Spektrographen so verbreitert, daß die Linien als kleine Vierecke abgebildet wurden.

Durch Vergleichung der Schwärzungen, welche die Linien 3076 und 2139 auf derselben Platte bei verschiedenen Zeiten und Intensitäten

[1]) Dieses falsche Licht ist hier mehr ausgeprägt als früher, da infolge der dauernden Benutzung desselben Behälters die innere Fläche des Planfensters durch den Dampf angegriffen war. Daß es wirklich falsches Licht ist, ist daraus zu entnehmen, daß diejenigen Linien, welche nur am Planfenster zerstreut werden, ihrer ganzen Länge nach gleichmäßig intensiv sind, während die erregten Linien an der Stelle, die dem Leuchtbündel entsprach, ein deutliches Maximum zeigen.



hervorriefen, konnte man, eine gleiche Empfindlichkeit der photographischen Platte für diese weit getrennten Wellenlängen vorausgesetzt, einen angenäherten Wert für das Intensitätsverhältnis dieser Linien erhalten. Obgleich mit Paraffinöl sensibilisierte Platten gebraucht wurden, ist diese Voraussetzung sicher nicht zutreffend, und die gewonnenen Zahlen können keine große Genauigkeit beanspruchen. Das Intensitätsverhältnis der Linien im Leuchten wurde nur durch Abänderung der Zeit erhalten. Das Ergebnis ist folgendes:

Im Bogen ist die Linie 3076 ($1\,S - 2\,p_2$) im Durchschnitt zwölfmal, im Leuchten nur etwa zweimal intensiver als die Linie 2139 ($1\,S - 2\,P$). Dieser Intensitätsgewinn der Linie 2139 im Leuchten muß augenscheinlich auf die größere Absorptionsfähigkeit (den größeren Absorptionskoeffizienten) dieser Linie zurückgeführt werden. Wenn man versuchsweise annimmt (was unrichtig ist), daß die ganze Intensität der Linien im Bogen zur Anregung ausgenutzt wird, so muß, um dem beobachteten Intensitätsverhältnis gerecht zu werden, die Linie 2139 im Dampf etwa sechsmal stärker absorbiert werden. Natürlich sind diese Zahlen nur provisorische grobe Angaben, die durch genaue Messungen der Absorptionskoeffizienten nachgeprüft werden müssen. Solche Messungen mit Hg-, Cd- und Zn-Dampf sind in Vorbereitung.

Leningrad, Optisches Institut.

---

# Anregung von Atomen und Molekülen zur Lichtemission durch Einstrahlung. II.

Von **A. Terenin** in Leningrad.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1926.)

**1. Optische Anregung von Antimon- und Arsen-Atomen.** Der molekulare Dampf des Antimons wird thermisch, durch Erhitzung bis zu 1100° C, dissoziiert und mit Licht vom Bogen im Dampf desselben Stoffes bestrahlt. Das erregte Leuchten wird spektral analysiert und aus dem Zusammenhang zwischen den erregenden und erregten Linien werden Rückschlüsse auf das Niveauschema von Sb gezogen (Fig. 4). Bei As gelingt es infolge der ungenügenden Dissoziation des Dampfes bei der angewandten Temperatur nur die Linie 2288 im Leuchten zu erhalten. — 2. Versuche mit der Tl-Fluoreszenz. Durch photometrische Messung wird gezeigt, daß die Emission der Linie 5351 ($2p_1 - 2s$) bei Erregung mit 3776 ($2p_2 - 2s$) und gleichzeitig mit 5351 nur eine Folge der Absorption der Linie 3776 ist und keine merkliche Anregung von Tl-Atomen im metastabilen Zustand $2p_1$ durch die Linie 5351 stattfindet. — 3. Mehrfache optische Anregung des Hg-Dampfes. Es werden einige Beobachtungen über die optische Anregung der Hg-Atome im $2p_2$-Zustand mitgeteilt. — 4. Optische Anregung des NaJ-Dampfes. Bei Bestrahlung des NaJ-Dampfes von $10^{-3}$ bis $10^{-1}$ Millimetern Druck (450 bis 600° C) mit Linien, die kurzwelliger als 2500 Å sind, wird eine Emission der $D$-Linien und unter gewissen Umständen auch der 3302/03-Linien beobachtet. Diese Erscheinung wird provisorisch gedeutet als durch Lichtabsorption bedingter Zerfall des NaJ-Moleküls in Atome, von welchen das Na-Atom das Molekül im angeregten Zustand verläßt.

## 1. Optische Anregung von Antimon- und Arsen-Atomen.

In dieser Mitteilung wird über die weitere Entwicklung der Methode der optischen Anregung von Atomen berichtet. Die Beobachtungen, welche im früheren Aufsatz [1]) enthalten sind, beziehen sich auf Elemente, die leicht bei nicht zu hoher Temperatur verdampfen und im Dampfzustand einatomig sind. Es lag nahe, zu Elementen überzugehen, die zwar leicht verdampfen, aber normal mehratomig sind, was für die leichteren Elemente der fünften Gruppe: Sb, As, P der Fall ist. Soweit man Metalle untersucht, kann die erregende Lichtquelle nach den früheren Vorschriften angefertigt werden, nämlich mit dem entsprechenden Element als Kathode. Bei Metalloiden aber, wie z. B. bei P, hat man die Unbequemlichkeit, zu anderen Formen der Entladung übergehen zu müssen, welche, nach meiner bisherigen Erfahrung, dem Bogen an Leistung weit unterliegen. Die Versuche, ein gutes, auch für Metalloide brauchbares Entladungsrohr zu

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 26, 1925. Im weiteren mit I bezeichnet.



schaffen, werden immerhin fortgeführt. Da Antimon und Arsen (Metalle) diese Schwierigkeit nicht aufweisen, so wurden sie zunächst untersucht.

Lichtquelle. Die weitere Entwicklung der Versuche mit dem Bogen, als erregender Lichtquelle, haben zu dem Ergebnis geführt, daß bei Erhöhung der Netzspannung die „erregende Leistung", die Lebensdauer und Brauchbarkeit, wesentlich gesteigert werden. Der Grund hierfür mag in dem Umstand liegen, daß die Stromstärke infolge der höheren Elektrodenspannung, bei etwa gleichem Wattverbrauch, bedeutend herabgesetzt werden kann. Die Wärmeentwicklung an der Kathode wird damit merklich vermindert; der helle heiße Fleck, der im 110-Volt-Bogen an der Oberfläche der Kathode schnell herumirrt und eine explosionsartige Verdampfung hervorruft, wird im 500-Volt-Bogen in seiner Tätigkeit bedeutend herabgesetzt. Der Bogen brennt merklich ruhiger, ohne die großen Intensitätsschwankungen des 110-Volt-Bogens aufzuweisen: die höhere Spannung an den Elektroden verhindert das Erlöschen und erleichtert die Zündung. Die Verminderung der Erwärmung hat zur Folge, daß das Metall durch die Entladung nicht geschmolzen wird und deshalb an der erhitzten Quarzwandung nicht haften kann. Der Bogenbehälter hält deshalb länger vor: der ganze Versuch mit Sb wurde z. B. mit einem und demselben Behälter ausgeführt. Vielleicht ist der 500-Volt-Bogen insgesamt weniger lichtstark als der 110-Volt-Bogen, aber dafür sind die kurzwelligeren Spektrallinien (die höheren Serienglieder) mehr ausgeprägt. Eine genaue Vergleichung dieser und anderer Lichtquellen ist im weiteren beabsichtigt.

Der 500-Volt-Bogen war wie der 110-Volt-Bogen mit Wasserkühlung und Elektromagnet versehen. Die Zündung wurde aber etwas anders gestaltet: sie erfolgte durch das parallele Anlegen an die Elektroden einer hohen Gleichstromspannung und nicht durch Induktionsstoß.

Dampferzeugung. Antimon- und Arsendämpfe bestehen normal aus Molekülen $Sb_4$ und $As_4$. Angaben über den Dissoziationszustand kann man bei Meyer und Biltz[1]), Wartenberg[2]) und Preuner und Brockmöller[3]) finden. Sie konnten aber für die vorliegende Untersuchung nicht ausgenutzt werden, da die Messungen sich nur auf hohe Dampfdrucke beziehen, die beim Atomleuchten nicht in Betracht kommen. Auch sind für diese Elemente die Temperatur-Dampfdruckkurven im

---

[1]) Chem. Ber. **22**, 725, 1889.
[2]) ZS. anorg. Chem. **56**, 320, 1908.
[3]) ZS. phys. Chem. **81**, 129, 1913. Vgl. Ruff und Mugdan, ZS. anorg. Chem. **117**, 147, 1921.

Gebiet der kleinen Drucke unbekannt. Doch war es einleuchtend, daß man, um einen merklichen Prozentsatz des Dampfes im atomigen Zustand zu erhalten, möglichst hohe Temperatur und geringe Dampfdichte anwenden mußte. Der letzte Umstand begünstigt die optische Anregung, ist aber bei Absorptionsbeobachtungen nicht wünschenswert.

Eine obere Grenze für die anzuwendende Temperatur wird dadurch festgesetzt, daß die Quarzwandung des Behälters (die nicht zu vermeiden ist) bei etwa 1200° C weich zu werden beginnt. Die Erfahrung hat weiter gezeigt, daß bei dieser Temperatur auch eine Reduktion des Quarzglases mit Ausbildung von störenden weißen Anläufen stattfindet. Die Erhitzung auf diese Temperatur ist jedoch genügend, um die Beobachtungen zu ermöglichen. Aus den Kurven von Preuner und Brockmöller[1]) kann man nämlich entnehmen, daß dabei eine merkliche Dissoziation in Atome schon bei einem Dampfdruck von etwa 50 mm vorhanden ist. Bei den geringen Dampfdrucken von etwa $10^{-3}$ mm, bei welchen das Atomleuchten beobachtet wird, kann man einen ebenso großen Dissoziationsgrad auch bei niedriger Temperatur erwarten. Es ist zu beachten, daß bei so geringer Dampfdichte die freie Weglänge der Dampfmoleküle mit der Abmessung des Dampfbehälters vergleichbar wird und die Dissoziation hauptsächlich durch Aufprallen der Moleküle auf die erhitzten Wände bewirkt wird. Die Seltenheit der Zusammenstöße der Moleküle untereinander verhindert seinerseits eine rasche Rekombination der dabei erzeugten Atome.

Die Temperatur, welche zur Beobachtung der Erscheinung erforderlich ist, mußte deshalb der Versuch selbst anzeigen.

Es wurde anfangs versucht, nach der früheren Methode zu verfahren. Der Dampfbehälter war ein Rohr (2 cm Durchmesser, 8 cm Länge) mit angeschweißtem Planfenster und einem langen (15 cm) Ansatzrohr. Nach sorgfältiger Evakuierung und Entgasung, wurde eine geringe Menge des Metalls durch Destillation eingeführt und der Behälter abgeschmolzen. Die Erhitzung erfolgte wie früher (I) in einem zweiteiligen mit Nichromdraht gewickelten Ofen. Der Ofen zur Erhitzung des Dampfes war aber zur möglichsten Konzentration der Wärme länger als früher und von kleinerem inneren Durchmesser (3 cm), sich beinahe den Wänden des Behälters anschließend. Die sehr dicke Asbestwandung war zum Eintritt und Austritt des erregenden Lichtes mit zwei Öffnungen versehen. Die Beobachtung erfolgte, wie früher, längs der Achse der Öfen. Man konnte

[1]) l. c.

in dieser Anordnung durch die Erwärmung des Metalls am Ende des Ansatzrohres mittels des zweiten Ofens den Dampfdruck bis zu dem gewünschten Wert bringen und unabhängig davon den Dampf bis zu etwa 800° erhitzen. Einer höheren Temperatur konnte dieser selbst angefertigte Ofen dauernd nicht standhalten.

Da bei dieser Anordnung kein sicher festzustellendes Leuchten erregt werden konnte, so lag es nahe, daß die Temperatur nicht genügend war, um eine merkliche Dissoziation des Dampfes hervorzurufen.

Deshalb wurde im weiteren zur Erhitzung des Dampfes ein technisch ausgeführter Ofen von Heraeus verwendet. Die experimentelle Anordnung mußte aber dabei ganz umgestaltet werden, da eine Durchbohrung dieses Ofens für die Durchführung des erregenden Lichtes

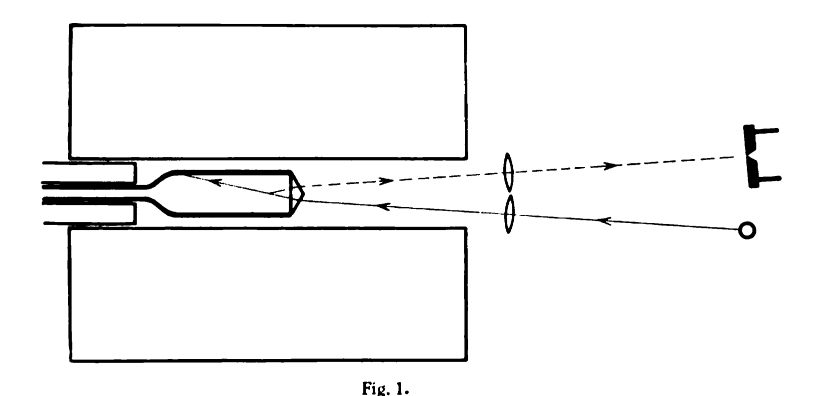


Fig. 1.

selbstverständlich nicht vorgenommen werden durfte. Die Beobachtung des Leuchtens mußte „end-on“ erfolgen, d. h. von der Seite des Fensters, auf welches das erregende Licht fiel. Diese Art der Beobachtung hat bekanntlich die Unbequemlichkeit, daß das an der Eintrittsstelle zerstreute erregende Licht dem erregten Leuchten überlagert wird und die Beobachtung stört. Es wurde deshalb versucht, die durchsichtige Verschlußplatte des Behälters als Biprisma zu gestalten, wie in der Fig. 1 abgebildet ist. Das erregende Licht fällt durch die eine Hälfte des Biprismas und wird etwas zur Seite abgelenkt; das auf seinem Wege erzeugte Leuchten wird durch die zweite Hälfte beobachtet. Das an den Flächen des Biprismas reflektierte erregende Licht wird zur Seite geworfen und kann die Beobachtung nicht stören. Da das Biprisma möglichst klar und

*

durchsichtig angefertigt wurde[1]), so rührte das falsche Licht hauptsächlich von der Zerstreuung des erregenden Lichtes im Innern des Ofens her.

Die Eigentümlichkeit dieser Anordnung besteht darin, daß Lichtquelle und Spalt des Spektrographen nebeneinander aufgestellt werden. Der Lichtweg von der Lichtquelle bis zu der Linse, welchen das erregende Licht durchläuft, muß sorgfältig abgeschirmt werden, damit vom Bogen kein Licht auf den Spalt und die andere Linse fällt. Der Austrittsöffnung für das Licht des Bogens wurde die Gestalt eines breiten Spaltes (3 mm × 12 mm) gegeben, um das erregende Lichtbündel möglichst nahe der Kante des Biprismas führen zu können.

Bei der Herstellung des Dampfbehälters wurde, um eine störende Ausscheidung von Gasen bei den Versuchen zu vermeiden, besondere Rücksicht auf die Entgasung des Metalls und der Wandung genommen. Der Behälter wurde unter ständigem Pumpen stundenlang bis über 1000° erhitzt, danach eine sorgfältige Destillation des Stoffes vorgenommen und endlich der Behälter abgeschmolzen. Trotz dieser Vorsichtsmaßregeln wurden nach Beendigung der Versuche immer Spuren von Gasen im Behälter aufgedeckt, welche offenbar durch die auf 1100° dauernd erhitzten Quarzwände von außen hinein diffundiert waren. Diese Störung ist nicht zu vermeiden, wenn man mit verschlossenen Gefäßen arbeiten will; nur diese aber ermöglichen das Präzisieren der thermischen Verhältnisse, in denen der Dampf sich befindet. Es wurden auch (mit As) Versuche ausgeführt, bei welchen der Behälter nicht abgeschmolzen war, sondern ständig mit der Pumpe vermittelst eines langen Rohres von geringer lichter Weite (welches mit dem Metall selbst als Propfen verstopft werden konnte) in Verbindung stand. Diese Abänderung zeigte aber keine Vorzüge.

Antimon. Die Herstellung der Lichtquelle bietet hier keine Schwierigkeit. Der 500-Volt-Bogen brennt sehr ruhig, mit 2,5 Amp. Stromstärke und 125 Volt an den Elektroden. Die Quarzwandung des Bogens wird bei dauerndem Betrieb etwas angegriffen, aber nicht so stark, wie beim 110-Volt-Bogen.

Das Spektrum des Bogens ist in der Fig. 2a abgebildet[2]).

Die ersten Erregungsversuche wurden mit unzerlegtem Licht nach der Anordnung der Fig. 1, bei 1100° im großen Ofen und stufenweiser

---

[1]) Bei andauernder Erhitzung wird aber bei so hoher Temperatur die innere Fläche des Biprismas durch den Dampf angegriffen.

[2]) Man sieht, daß die Atomlinien des Sb im Bogen stark vertreten sind, was auf einen hohen Dissoziationsgrad des Dampfes im Bogen hinweist.

Erhöhung der Temperatur des Metalles im Ansatzrohr, ausgeführt. Bei etwa 200° machen sich einige angeregte Spektrallinien bemerkbar, die bis zur Erreichung von 250° an Intensität zunehmen; bei 300 und 350° werden sie wieder schwächer. Das Spektrum des Leuchtens, in der Fig. 2b abgebildet, enthielt auf der Platte die Linien 2878 (stark), 2770 (schwach), 2598 (stark), 2528 (schwach) und 2671, 2311 (ganz schwach). Das kontinuierliche Spektrum rührt von den bis zur Weißglut erhitzten Wänden her. Es mag hervorgehoben werden, daß die wirklichen Intensitätverhältnisse der Linien in dieser Anordnung nicht richtig wiedergegeben werden. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, hat nämlich das erregte

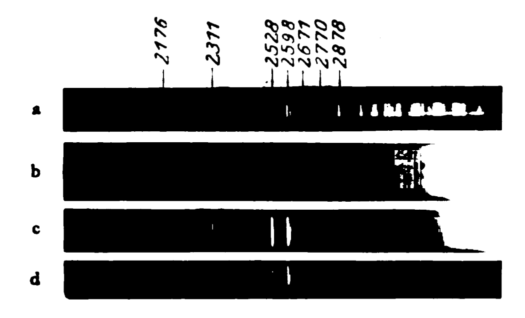



Fig. 2. Sb.
a: Bogen, b, c: Leuchten, d: falsches Licht in c.

Licht im Behälter eine merkliche Dampfschicht zu durchsetzen; das hat bekanntlich eine bedeutende Abschwächung derjenigen Linien, welche vom Dampf absorbiert werden können, zur Folge.

Nach diesem ersten Versuch gingen wir zur Aufdeckung der Zusammenhänge zwischen den beobachteten Linien über. Als erste Stufe kann die Beantwortung der Frage, welche von diesen Linien Absorptionslinien des einatomigen Dampfes sind, angesehen werden. Dies bot bei den vorigen Versuchen (I) keine Schwierigkeit, da die Absorptionslinien der untersuchten Elemente bekannt waren; im Falle des Sb und As hat aber die Absorptionsmethode bekanntlich versagt, darüber Aufschlüsse zu geben. Bei der optischen Anregung brauchen wir keine besonderen Absorptionsversuche anzustellen, da die Absorptionslinien bei Erregung mit ausgesonderten Linien sogleich aufgedeckt werden: die Linien, welche ein Leuchten hervorrufen, sind nämlich Absorptionslinien. Es ist aber manchmal wünschenswert, bevor man zur Erregung mit einzelnen Linien schreitet, ein einfaches Verfahren zu haben, welches ermöglicht, die Absorptions- und Fluoreszenzlinien im Spektrum des

Leuchtens zu unterscheiden. Eine solche Möglichkeit besitzt man, wenn man die Änderungen beobachtet, welche im Spektrum des Leuchtens hervorgerufen werden, falls man, bei gleichbleibenden übrigen Verhältnissen, die Dicke der vom Licht des Leuchtens durchsetzten Dampfschicht vergrößert. Dies war in der früheren Anordnung (I) sehr einfach durch die Verstellung des Dampfbehälters im Ofen gegen die Beobachtungsrichtung zu vollbringen: die Dampfschicht zwischen dem Fenster und dem erregten Leuchten wird dadurch ohne jegliche Änderung des Strahlenganges erhöht. Diejenigen Linien, welche dabei schwächer werden, sind Absorptionslinien. Wegen der außerordentlich großen Absorbierbarkeit der Strahlung bei Verhältnissen der optischen Anregung (Emissions- und Absorptionslinien haben dieselbe Breite) genügen ganz geringe Dampfdicken, um eine vollständige Auslöschung einiger Linien, bei nahezu unveränderter Intensität der übrigen (Fluoreszenzlinien) hervorzurufen.

In der neuen Anordnung (Beobachtung „end-on" und Biprisma) war dies nicht so leicht zu verwirklichen. Man konnte aber versuchen, die Eintrittsstelle des erregenden Strahlenbündels und die Austrittsstelle des beobachteten Leuchtens näher aneinander zu rücken, um dadurch die große Dampfdicke, die beim vorigen Versuch vorhanden war (etwa 2 cm), merklich zu unterdrücken. Man mußte aber dabei erwarten, daß zugleich der Anteil an falschem Licht wesentlich erhöht wird. Das Spektrum des Leuchtens, welches bei einem solchen Versuch aufgenommen wurde, ist in Fig. 2c abgebildet. Um das dabei auftretende falsche Licht auszusondern, wurde die Aufnahme bei kalten Öfen wiederholt (Fig. 2d): Die Verstärkung der Linie 2311 im Leuchten ist auffallend; daneben tritt auch die Linie 2176, welche in der Aufnahme b nicht zu bemerken war, auf. Außerdem ist eine Reihe anderer Linien vorhanden, welche vorher nicht zur Beobachtung gelangten, offenbar infolge der Verstärkung der ganzen Leuchterscheinung; daß sie nicht Absorptionslinien sind, wurde durch den demnächst zu besprechenden Versuch festgestellt.

Trotz der Unvollkommenheit dieses Versuches konnte man vorläufig behaupten, daß mindestens 2311 und 2176 Absorptionslinien sind [1]).

Nun mußte durch getrennte Erregung die Frage erledigt werden wie die Emission der anderen Linien mit der Absorption dieser Linien zusammenhängt.

Bei den früheren Versuchen (I) hatten wir den günstigen Umstand, daß die erregenden Linien weit voneinander getrennt waren. Das ist

[1]) Die Linie 2528 hat auch an Stärke gewonnen, aber sie hat sich weiter als keine Absorptionslinie erwiesen.

hier nicht der Fall. Die Lichtfilter und die fokale Isolierung konnten deshalb nicht angewendet werden. Es mußte eine Trennung der Linien durch einen geeigneten Monochromator vorgenommen werden. Statt aber den Dampf wie üblich mit einzelnen ausgesonderten Linien nacheinander zu erregen, wurde hier ein Verfahren angewendet, welches sich schon früher bewährt hatte. Das Licht der Lichtquelle wird mit Hilfe eines vertikal gestellten Monochromators (mit Quarz-Flußspatachromaten) als ein vertikales Spektrum unmittelbar ins Innere des Dampfbehälters geworfen [die frühere Anordnung (I) gemeint]. Ein Leuchten wird nur von solchen Lichtbündeln angeregt, welche den erregenden Linien entsprechen. Das Bild dieser getrennten Leuchtbündel wird mit Hilfe eines Achromaten auf dem vertikalen Spalt des Spektrographen entworfen.




Fig. 3. Sb.
Aufnahme des Leuchtens bei gekreuzten Spektren.

Damit wird das von jeder einzelnen Linie erregte Leuchten in horizontaler Richtung spektral zerlegt. Man bekommt statt Spektrallinien — Spektralpunkte. Alle diejenigen Punkte, welche auf einer horizontalen Geraden liegen, entsprechen einer monochromatischen Erregung.

Durch dieses Verfahren der gekreuzten Spektren bekommt man gleichzeitig auf einer einzelnen Aufnahme ein vollständiges Bild der Erregungsverhältnisse.

Die dargelegte Methode wurde in der früheren Anordnung (I) geprüft. Man kann sie mit gleichem Erfolg bei der Beobachtung des Oberflächenleuchtens anwenden, nur wird dabei die Intensität der eigentlich erregenden Linien durch falsches Licht verstärkt. Die hier gebrauchte Anordnung mit einem Biprisma bietet der Anwendung dieses Verfahrens keine Schwierigkeit, da das erregende Lichtbündel nur etwas abgelenkt, das Leuchten wie früher von der Seite beobachtet wird.

Der angewendete Monochromator bestand aus einem 60-Grad-Flußspatprisma und zwei Quarz-Flußspatachromaten von etwa 20 cm Brenn-

weite und 2,5 cm Durchmesser. Der horizontale Spalt des Monochromators wurde unmittelbar an die Lichtquelle gerückt. Die Spaltöffnung brauchte nur so viel verringert zu werden, als es für die Trennung der Linien notwendig war.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Fig. 3 dargestellt. Für deren Verständnis muß man sich vergegenwärtigen, daß die eigentlich erregenden Linien durch Absorption in etwa 2 cm dicker Schicht (siehe Fig. 1) geschwächt sind[1]) und in der Hauptsache nur Fluoreszenzlinien in Gestalt von Punkten bleiben. Auch ist viel falsches Licht vorhanden, welches bei solcher Anordnung und langer Aufnahmezeit nicht zu vermeiden ist. Dieses zerstreute Licht ist leicht von den Fluoreszenzpunkten zu unterscheiden und erleichtert sogar ihre Identifizierung.

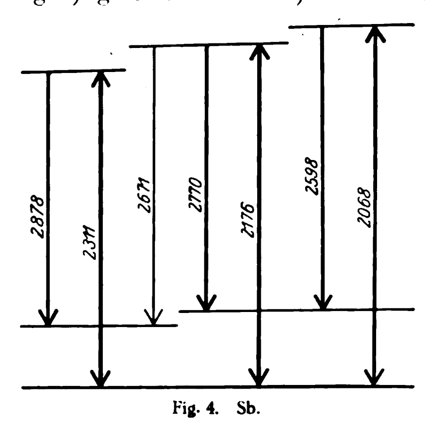


Fig. 4. Sb.

Der Punkt 2878 liegt in derselben Höhe wie 2311; die Punkte 2671 (schwach) und 2770 (stark) liegen gleich hoch wie 2176, und der Punkt 2598 liegt ganz oben, entsprechend der Linie 2068, welche aber selbst nicht zur Beobachtung gelangt. Die in der Aufnahme b beobachtete Linie 2528 wird durch keine von diesen drei Linien: 2311, 2176, 2068 erregt[2]).

Aus dieser Beobachtung ist unmittelbar zu entnehmen, daß die besprochenen Linien das in der Fig. 5 abgebildete Niveauschema ausfüllen.

Es bleibt noch übrig, diese Ergebnisse mit denen anderer Forscher zu vergleichen.

Als „raies ultimes“ sind nach De Gramont die Linien 2598, 2528, 2311 bezeichnet, von denen die zwei ersten keine normalen Absorptions- oder, wie man sagt, Resonanzlinien sind.

Die Elektronenstoßmethode gibt $1,7 \pm 0,5$ und $5,7 \pm 0,5$ Volt für die kritischen Spannungen des Sb an. Die Genauigkeitsangabe der

---

[1]) Außerdem blieb, obgleich die photographischen Platten mit Paraffinöl sensibilisiert wurden, die Empfindlichkeit der Platten für die kürzeren Wellenlängen kleiner, als für das langwellige Gebiet.

[2]) Nach den Angaben von Ruark, Mohler, Foote, Chenault (siehe weiter unten) muß sie durch die Linie 2024 erregt werden.

letzten Spannung entspricht dem weiten Spektralbereich von 2000 bis 2400 Å.

Die Methode der sensibilisierten Fluoreszenz hat hier fehlgeschlagen [1]), da die langwelligere absorbierte Linie 2311 kürzer als 2537 des Hg ist.

Versuche nach der Absorptionsmethode geben nach Grotrian [2]) nur Banden und kontinuierliche Absorption, welche offenbar von Molekülen des Sb herrühren. Narayan und Rao [3]) finden aber neben Banden Linien bei 2312 (2311) und 2306 (?). Bei Erhöhung der Temperatur (und zugleich der Dampfdichte) erscheint auch 2770. Von diesen Linien entspricht nur 2311 dem normalen Zustand des Sb-Atoms.

Die von mir selbst unerwartete Leistungsfähigkeit der Methode der optischen Anregung ist in diesem Falle augenfällig.

Während diese Arbeit schon im Gange war, habe ich von dem Aufsatz von Ruark, Mohler, Foote und Chenault [4]) Kenntnis erhalten. Das von ihnen vorgeschlagene Niveauschema wird durch diesen Versuch bestätigt. Die Linie 2598, welche sie zweifach deuten konnten (nämlich als $3\,d_1 - \gamma$ oder $1\,s - \delta$), wird hier eindeutig (als $1\,s - \delta$) bestimmt.

Über die Terme selbst, die von diesen Forschern ganz willkürlich bezeichnet wurden, ist in letzter Zeit eine Arbeit von Hund [5]) erschienen. Der niedrigste Term unseres Schemas muß nach ihm ein $^4S$-Term mit der inneren Quantenzahl 2 sein. Die zwei höher gelegenen Niveaus müssen die zwei $^2D$-Terme mit $j = 2,3$ sein. Die höchsten Niveaus, welche die Ausgangszustände für die Emission der beobachteten Linien sind, müssen danach $P$-Terme, und zwar nach Hund $^4P$- und $^2P$-Terme sein.

Arsen. Bei diesem Element erwiesen sich die experimentellen Verhältnisse bedeutend ungünstiger, als im Falle des Antimons. Das Arsen ist sehr flüchtig: es destilliert im Vakuum schon bei etwa 400°, schmilzt aber erst bei 800°. Das Destillat ist spröde und bildet Schuppen. Anfangs war es schwierig, aus diesem Metall die Kathode des Bogens anzufertigen. Der 110-Volt-Bogen war hier unmöglich, da bei der gewaltigen Wärmeentwicklung an der Kathode eine so starke Verdampfung des Metalls stattfand, daß die Entladung sogleich erlosch. Andere Formen der Lichtquelle erwiesen sich als zu lichtschwach. Wenn man aber, um die Lichtstärke zu erhöhen, das Entladungsrohr erhitzt, so

---

[1]) Donat, ZS. f. Phys. **29**, 345, 1924.
[2]) Ebenda **18**, 169, 1923.
[3]) Phil. Mag. **50**, 645, 1925.
[4]) Scient. Papers Bur. Stand. **19**, 463, 1924.
[5]) ZS. f. Phys. **34**, 302, 1925.

steigt die Dampfdichte so bedeutend, daß sich eine Einschnürung der Entladung bemerkbar macht. In dieser Form ist die Lichtquelle für die optische Anregung ganz unbrauchbar. Später gelang es aber, einen ganz gut brauchbaren 500-Volt-Bogen herzustellen. Die Stromstärke mußte dabei auf 1 Amp. und noch mehr herabgesetzt werden. Beim Betrieb des Bogens war die Elektrodenspannung etwa 60 Volt. Der Bogen brennt mit einem schwachen weißlichen Licht, doch leuchten fluoreszierende Schirme unter dessen Wirkung kräftig auf. Dies hat seinen Grund in dem Umstand, daß alle starken Linien des Arsens im Ultraviolett liegen: im Sichtbaren sind nur einige schwache und diffuse, gelbe und grüne Linien vorhanden. Das Spektrum des Bogens ist in Fig. 5a abgebildet. Besonders intensiv ist eine Gruppe von Linien, die unterhalb 2300 liegt, welche in der mit einem kleinen lichtstarken Spektrographen gewonnenen Aufnahme (Fig. 5b) vorhanden ist. Auf einen Willemitschirm aufgefangen, wird diese Gruppe die intensivste des ganzen Spektrums. Die Versuche wurden anfangs in der auf S. 100 erwähnten Anordnung, nachher in der Antimonanordnung ausgeführt.

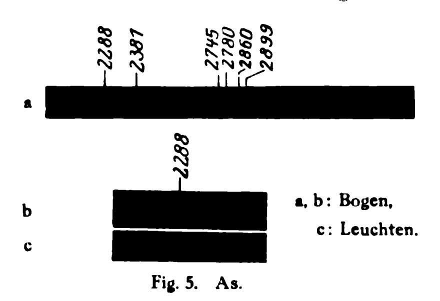


Fig. 5. As.

Bei den ersten Versuchen wurde sogleich ein Leuchten von der Wellenlänge 2288, aber mit sehr schwacher Intensität, wie aus der Aufnahme der Fig. 5c zu ersehen ist, festgestellt. Bei späteren Versuchen wurde, wie nach den Angaben der erwähnten amerikanischen Forscher zu erwarten war, eine schwache Andeutung einer Linie bei 2381 aufgefunden. Nach dem Termschema dieser Verfasser mußten außerdem bei Anregung mit der Linie 2780 diese Linie selbst und 2899 im Leuchten zu beobachten sein und, bei Erregung mit 2745, wiederum diese Linie und 2860. Der Bodenkörper wurde von 150 bis zu 500° erhitzt, so daß die Dampfdichte im großen Umfang verändert wurde. Der Dampf selbst war auf 1100° gebracht. Trotz vieler Mühe konnte ich kein sicheres Leuchten dieser Linien feststellen [1]). Es scheint also, daß eine Erhitzung bis zu 1100° für eine merkliche Dissoziation des Arsendampfes ungenügend ist. Wenn man dabei beachtet, daß das Wismut nicht thermisch dissoziiert zu werden brauchte und das Antimon bis zu 1100°

[1]) Diese Versuche haben die Veröffentlichung dieses Aufsatzes sehr verzögert.

erhitzt werden mußte, so kann man, nach der Anordnung dieser Elemente im periodischen System, erwarten, daß das Arsen und in noch größerem Maße der Phosphor noch höhere Temperaturen für ihre Dissoziation erfordern. Es ist nicht ausgeschlossen, daß bei Weiterentwicklung der Untersuchung auch die schwer dissoziierenden Elemente ein Atomleuchten aufweisen werden. Um 1200° überschreiten zu können, muß die Erhitzung des Dampfes nicht von außen, sondern durch einen ins Innere des Dampfes eingebrachten, auf hohe Temperatur erhitzten Hohlkörper vorgenommen werden.

Der Umstand, daß die Arsenlinie 2288,12 nahezu mit der Cd-Linie 2288,03 zusammenfällt, hat einige Versuche mit Cd-Funkenerregung veranlaßt, aber ohne Erfolg.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß als „raies ultimes" die Linien 2350, 2780 und 2288 bezeichnet werden. Ruark, Mohler, Foote und Chenault geben für die kritische Spannung des Arsen den Wert 4,69 ± 0,1 Volt, welcher einer Wellenlänge von 2600 Å entspricht. Bei sensibilisierter Fluoreszenz wird, wie im Falle des Sb, kein Leuchten beobachtet[1]). Die umfangreichen Absorptionsversuche von Dobbie und Fox[2]) wurden mit unzutreffenden Mitteln (Nernstlicht) ausgeführt. Obgleich sie eine genügende Überhitzung der Dämpfe anwendeten, konnten sie bei Antimon und Arsen nur eine mit dem Dampfdruck anwachsende kontinuierliche Absorption feststellen.

## 2. Versuche mit der Tl-Fluoreszenz.

Die bei den vorigen Versuchen (I) beobachtete Emission der grünen Tl-Linie 5351 ($2p_1 - 2s$) bei Bestrahlung mit der Linie 3776 ($2p_2 - 2s$) gab die Veranlassung, diese Erscheinung in einigen Versuchen etwas näher zu studieren.

Wir haben hier den Vorteil, daß die erregende Linie 3776 unsichtbar ist und können deshalb die grüne Fluoreszenzstrahlung ohne Beimischung des erregenden Lichtes unmittelbar beobachten.

Den Dampfbehälter bildete eine dünnwandige Kugel von 1,5 cm Durchmesser aus Quarzglas, welche, vollständig ausgepumpt, mit Tl, wie üblich, beschickt und abgeschmolzen wurde. Die Erwärmung erfolgte mit Hilfe eines Gasofens, der aus einem nach oben erweiterten Schamotterohr, unter welchem ein Gasbrenner gestellt wurde, bestand. Die Kugel

[1]) Donat, ZS. f. Phys. 29, 345, 1924.
[2]) Proc. Roy. Soc. 98, 147, 1920.

wurde am oberen Teile dieses Rohres aufgehängt und, um eine gleichmäßige Erwärmung zu erreichen, mit einem Deckel aus Asbestpappe bedeckt. Diese einfache, von Dunoyer[1]) eingeführte Art der Erwärmung hat den Vorteil, die Beobachtung der Leuchterscheinung von allen Seiten zu ermöglichen. Die Temperatur des Tl, welches sich im oberen kälteren Teile der Kugel ansammelte, konnte mit Hilfe eines Kupfer-Konstantan-Thermoelements bestimmt werden. Angaben über den Dampfdruck des Tl bei den verwendeten Temperaturen fehlen jedoch. Der Tl-Bogen war im allgemeinen der frühere (I).

Bei etwa 300° macht sich ein grünes Volumenleuchten bemerkbar, das sich bei etwa 500° in ein Oberflächenleuchten verwandelt.

Wie schon früher berichtet, verschwindet das Leuchten vollständig, wenn man vor dem erregenden Bogen ein Naphtholgrünfilter einschaltet, das die Linie 3776 absorbiert, die Linie 5351 aber frei durchläßt. Bei Einschaltung eines Fuchsinfilters, das die Linie 3776 durchläßt, die Linie 5351 dagegen absorbiert, wird das grüne Leuchten, wenn auch merkbar geschwächt, erhalten. Diese Abnahme der Intensität des grünen Leuchtens wurde früher gänzlich auf Reflexions- und Absorptionsverluste der Linie im Fuchsinfilter zurückgeführt und deshalb die ganze Erscheinung als nur durch die Linie 3776 hervorgerufen gedeutet. Es könnte aber sein, daß diese Abnahme auch durch das Ausschalten aus dem erregenden Lichtbündel der grünen Linie 5351 hervorgerufen wurde. Denn da der Zustand $2p_1$, in welchen die Tl-Atome infolge der 5351-Emission gelangen, ein metastabiler ist, so kann die Überführung der Atome aus diesem Zustand in den normalen nur durch Zusammenstöße mit anderen Atomen oder mit der Wandung erfolgen. Bei Beobachtungen des optisch erregten Leuchtens ist die freie Weglänge sehr groß; hier war sie im wesentlichen durch die Abmessung des Behälters bestimmt. Die Tl-Atome müßten deshalb im $2p_1$-Zustand wenigstens während $10^{-4}$ Sek. verweilen, eine Zeit, welche im Vergleich mit der normalen Verweilzeit von $10^{-7}$ bis $10^{-8}$ Sek. sehr groß ist. Wir könnten deshalb erwarten, daß eine Absorption durch diese metastabilen Atome und eine nachfolgende Emission der Linie 5351 sich bemerkbar machen würde. Die soeben besprochene Abnahme des Leuchtens beim Ausschalten der Linie 5351 könnte dadurch erklärt werden. Das könnte bei diesem Versuch um so eher der Fall sein, als das ganze Volumen des Dampfes, wegen seiner geringen Abmessung, von dem erregenden Lichtbündel

[1]) Journ. de phys. **4**, 17, 1914.

durchsetzt und deshalb jeder erzeugte $2p_1$-Zustand während seiner ganzen Lebensdauer der anregenden Wirkung der 5351-Strahlung ausgesetzt war. Die Anwesenheit dieses Effekts konnte nur durch genaue photometrische Messungen festgestellt werden. Man mußte nämlich den Intensitätsverlust der Linie 3776 beim Durchgang durch das Fuchsinfilter ermitteln und mit der Abnahme der Intensität des Leuchtens beim Einschalten dieses Filters vergleichen.

Eine Überschlagsrechnung mit vereinfachenden plausiblen Annahmen hat aber ergeben, daß eine Lebensdaner von $10^{-4}$ Sek. doch noch zu gering ist, um beim kleinen Genauigkeitsgrad der photometrischen Messungen die Aufdeckung eines solchen Effekts zu ermöglichen. Es ist doch in letzter Zeit von mancher Seite die Ansicht ausgesprochen worden, daß die metastabilen Zustände gegen Stöße sehr widerstandsfähig sind. Dies müßte die Lebensdauer im metastabilen Zustand um einige Zehnerpotenzen erhöhen und damit den erwähnten Versuch nicht aussichtslos machen.

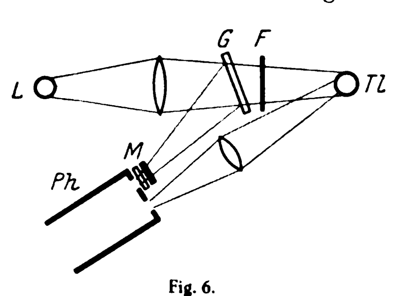


Fig. 6.
*L* Lichtquelle, *G* Glasplatte, *F* Fuchsinfilter, *Tl* Tl-Dampfbehälter, *M* Milchglasplatte und Naphtholgrünfilter, *Ph* Photometer.

Die photometrische Anordnung wurde mit Hilfe eines Polarisationsphotometers von Martens (nach Fig. 6) verwirklicht. Auf die eine Öffnung dieses Photometers wird das Bild des Leuchtens, auf die andere, mit Milchglas bedeckte Öffnung wird, mit Hilfe einer Glasplatte, ein Bild der Lichtquelle entworfen. Um die Farbe des Bogenlichts mit der des Leuchtens abzugleichen, war vor der letzten Öffnung eine mit Naphtholgrün gefärbte Gelatinefolie eingeschoben. Auf diese Weise wird immer die Intensität des Leuchtens im Verhältnis zur Intensität des erregenden Lichtes gemessen, was infolge der unregelmäßigen Schwankungen des Bogens von Wichtigkeit war.

Statt den Intensitätsverlust der Linie 3776 im Fuchsinfilter zu ermitteln, konnte man direkt die Intensitätsabnahme des Leuchtens, welche bei eingeschaltetem Fuchsinfilter ein zweites genau gleiches Filter hervorruft, feststellen. Die Gleichheit der Filter konnte dadurch gesichert werden, daß sie aus derselben gefärbten Gelatinefolie ausgeschnitten wurden. Der Versuch hat ergeben, daß die Intensität des Leuchtens dabei bis auf 25 Proz. der Intensität bei einem Filter herabgesetzt wird (mit einem möglichen Fehler von $\pm$ 1 Proz.: 25 $\pm$ 1 Proz.). Folgende

durchsetzt und deshalb jeder erzeugte [illegible]
Lebensdauer der anregenden Wirkung [illegible]
Die Anwesenheit dieses Effekts könnte [illegible]
Messungen festgestellt werden. Man [illegible]
der Linie 3776 beim Durchgang [illegible]
mit der Abnahme der Intensität des [illegible]
Filters vergleichen.

Eine Überschlagsrechnung mit [illegible]
hat aber ergeben, daß eine Lebensdauer [illegible]
gering ist, um beim kleinen [illegible]
Messungen die Aufdeckung eines [illegible]
doch in letzter Zeit von mancher Seite [illegible]
daß die metastabilen Zustände gegen [illegible]
Dies müßte die Lebensdauer im metastabilen Zustand um einige Zehnerpotenzen erhöhen und damit den erwähnten Versuch nicht aussichtslos machen.

Die photometrische Anordnung wurde mit Hilfe eines Polarisationsphotometers von Martens (nach Fig. 6) verwirklicht. Auf die eine Öffnung dieses Photometers wird das Bild des Leuchtens, auf die andere, mit Milchglas bedeckte Öffnung wird mit Hilfe der Lichtquelle entworfen. Um die Farbe des Leuchtens abzugleichen, war vor der letzten [illegible] grün gefärbte Gelatinefolie eingeschoben [illegible] die Intensität des Leuchtens im Verhältnis [illegible] Lichtes gemessen, was infolge der [illegible] Bogens von Wichtigkeit war.

[illegible] Intensitätsverlust [illegible] man direkt die [illegible] tem F[illegible]

[illegible] ion der [illegible] g ausge- [illegible] Licht von [illegible] n im Zustand [illegible] hervorzurufen[2]). [illegible] obachtungen von [illegible] at des Zustands 2 $P$

[illegible] n Jahren 1920 bis 1921 [illegible] das Licht eines Hg-Bogens

[illegible] die Wandung wirksamer sind,

[illegible] nd 2, Nr. 11. 1921; Phys. Ber. 4,





Tabelle gibt über die Intensitätsabnahme des Leuchtens beim Einschalten eines Filters Auskunft; dabei wird die Linie 5351 aus dem erregenden Lichte vollständigig weggeschafft, die Linie 3776 aber auf den soeben angeführten Betrag herabgesetzt. Um die Intensität des Leuchtens ohne Filter richtig abzuschätzen, mußte das falsche, von der Wandung der Kugel zerstreute grüne Licht der Lichtquelle in Betracht gezogen werden. Die Intensität dieses Lichtes wurde bei kaltem Dampfbehälter bestimmt. Diese wesentliche Korrektion ist in den angeführten Zahlen schon berücksichtigt.

| Intensität des Leuchtens | | Verhältnis in Proz. |
|---|---|---|
| ohne Filter | mit Filter | |
| 5,7 | 1,4 | 24,6 |
| 5,7 | 1,5 | 26,3 |
| 4,8 | 1,2 | 25,0 |

Wie man sieht, kann die Intensitätsabnahme bei Einschaltung des Filters vollständig auf die Schwächung der erregenden Linie 3776 zurückgeführt werden. Eine genauere Messung konnte in dieser Anordnung nicht vorgenommen werden, weil die Temperatur des Tl, wie auch die Intensität der Lichtquelle, nicht genügend konstant gehalten werden konnten.

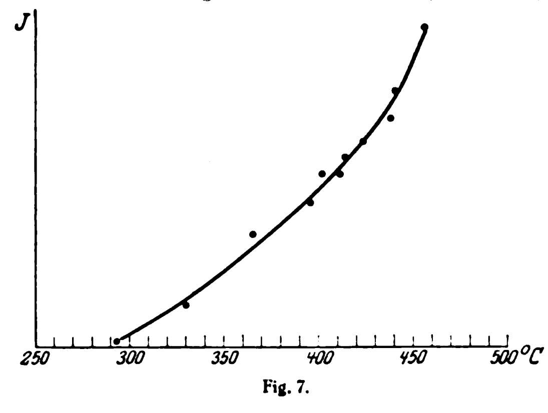


Fig. 7.

Um zu sehen, ob die Zusammenstöße der Atome vielleicht eine Schwächung des erwarteten Effekts hervorgerufen hatten, wurde die Abhängigkeit der Intensität des Leuchtens von der Temperatur des Tl bestimmt (Fig. 7). Da die Kurve eine stetige Zunahme aufweist, so ist ersichtlich, daß die Versuche in einem Dampfdruckgebiet ausgeführt wurden, in welchem der Einfluß der Zusammenstöße auf das Leuchten zu vernachlässigen ist[1]). Wenn man den störenden Einfluß der Zusammenstöße auf den Ausgangszustand $2s$ der Linie 5351 außer acht lassen darf, so ist es um so mehr für den tiefer gelegenen Zustand $2p_1$ der Fall.

[1]) Man kann vermuten, daß der Verlauf der Kurve der Fig. 7 die Abhängigkeit des Dampfdrucks des Tl von der Temperatur einigermaßen wiedergibt.

Es findet danach unter den Verhältnissen dieses Versuchs (d. h. bei der vorhandenen Lichtdichte der erregenden 5351-Strahlung) keine merkliche Anregung der Atome, welche in den Zustand $2p_1$ gelangen, statt. Da die Größe des erwarteten Effekts eng mit der Lebensdauer des $2p_1$-Zustands verknüpft ist, so kann man schließen, daß diese Lebensdauer von der Größenordnung der Zeit zwischen den Zusammenstößen ist und keine merkliche Anhäufung der Tl-Atome im Zustand $2p_1$ stattfindet[1]).

Außer diesem Versuch wurden einige orientierende Beobachtungen über die Polarisation der Linie 5351 bei Anregung mit polarisiertem Lichte von 3776 angestellt. Zur Beobachtung diente eine Savartsche Platte in Verbindung mit einem Nicol. Durch Anbringen eines Wratten-Ultraviolettfilters vor der Lichtquelle konnte alles falsche sichtbare Licht ausgeschlossen und das grüne Leuchten von allen Seiten (sogar in der Richtung der einfallenden Strahlung) beobachtet werden. Das Erdfeld war dabei nicht kompensiert gelassen. Ich konnte im Volumen- wie im Oberflächenleuchten keine Polarisation aufdecken.

Bei Anregung des Tl-Dampfes mit dem kontinuierlichen Spektrum eines Kohlebogens mit Einschaltung entsprechender Filter, um die blendende sichtbare Strahlung zurückzudrängen, bekommt man ein unmeßbar schwaches Leuchten. Das zeigt, daß die Intensität der Linie 3776 im Vakuumbogen mit der Intensität bei derselben Wellenlänge im kontinuierlichen Spektrum nicht zu vergleichen ist.

### 3. Mehrfache optische Anregung des Hg-Dampfes.

Im Zusammenhang mit einem Versuch über die Absorption der Linie 10 140 ($2P - 2S$) im Hg-Dampf wurde die Vermutung ausgesprochen, daß bei intensiver Erregung des Hg-Dampfes mit Licht von 1850 ($1S - 2P$) eine genügende Anzahl von Atomen sich im Zustand $2P$ befinden konnte, um eine Absorption der Linie 10 140 hervorzurufen[2]). Diese Vermutung schien eine Stütze in einigen Beobachtungen von Dearle[3]), aus welchen auf eine Art von Metastabilität des Zustands $2P$ geschlossen werden konnte, zu finden.

Bei Versuchen, die in dieser Richtung in den Jahren 1920 bis 1921 ausgeführt wurden, bin ich so verfahren, daß das Licht eines Hg-Bogens

[1]) Es ist aber möglich, daß die Stöße gegen die Wandung wirksamer sind, als die Zusammenstöße der Atome miteinander.

[2]) Terenin, Trans. Optic. Instit. Petrograd 2, Nr. 11, 1921; Phys. Ber. 4, 1478, 1923.

[3]) Proc. Roy. Soc. 95, 280, 1919.

durch den Hg-Dampf, welcher sich unmittelbar über der Lichtsäule eines wassergekühlten Hg-Bogens befand, geschickt wurde. Dabei wurde, um eine deutliche Grenze zwischen der elektrischen Entladung und dem optisch erregten Dampf zu haben, die Lichtsäule des letzten Bogens in Gestalt einer breiten stark leuchtenden Schicht durch ein Magnetfeld in den unteren Teil des Bogenbehälters zurückgedrängt. Wie bei geringer, so konnte auch bei großer Dispersion (Lummerplatte, Auflösungsvermögen 200000) keine Abschwächung der Linie 10140 (und auch anderer von $2P$ „ausgehender" Linien) beobachtet werden. Die experimentellen Verhältnisse waren hier bedeutend schwieriger und ungünstiger, als bei Anregung des Hg-Atoms mit 2537 ($1S - 2p_2$) und nachfolgender Absorption von 4358 ($2p_2 - 2s$), das zu derselben Zeit von Füchtbauer mit Erfolg realisiert wurde[1]). Zwar hat dieser Forscher nicht die Absorption, sondern die Emission der absorbierten Strahlung beobachtet, was in mancher Beziehung vorteilhafter ist[2]).

Es sind gewisse Anzeichen vorhanden, daß die Verweilzeit des Hg-Atoms im $2P$-Zustand kleiner als im $2p_2$-Zustand ist und deshalb eine größere Intensität der Anregung angewendet werden muß, um eine entsprechende Erscheinung an den von $2P$ ausgehenden Linien zu beobachten. Die unten dargelegten Versuche wurden deshalb nach dem Vorbild von Füchtbauer ausgeführt zu dem Zwecke, durch getrennte Anregung die Absorption von $2p_2$ ausgehender Linien zu beobachten und zahlenmäßig zu schätzen. Diese Versuche wurden im Herbst 1924, ohne Kenntnis der Untersuchung von Wood, der gleichzeitig in zwei Publikationen[3]) fast alle hierauf bezüglichen Fragen mit gewohnter Meisterschaft erledigt hat, ausgeführt. Meine Versuche wurden deshalb unterbrochen und es bleibt hier nur übrig, einige, allerdings unwesentliche, Einzelheiten mitzuteilen, in welchen die experimentelle Anordnung von der Woodschen abwich.

Bei der Wiederholung des Füchtbauerschen Versuchs zeigte sich sogleich, daß man dieselbe Erscheinung ohne Schwierigkeit in ganz einfacher Anordnung beobachten konnte, nämlich durch Anbringen eines evakuierten Rohres aus Quarzglas mit Hg-Dampf bei Zimmertemperatur in der un-

---

[1]) Phys. ZS. **21**, 635, 1920; Robertson, Nature **109**, 43, 1922, hat ohne Erfolg einen ähnlichen Versuch mit Na angestellt.

[2]) Ich habe auch bemerkt, daß durch Anlegen eines Magnetfeldes nicht alles Leuchten aus dem oberen Teile des Bogenbehälters herausgedrängt werden konnte, aber behaupten, daß die Anregung dieses Leuchtens keine elektrische war, konnte ich sicher nicht.

[3]) Proc. Roy. Soc. **106**, 679, 1924; Phil. Mag. **50**, 774, 1925.

mittelbaren Nähe eines langen wasserumspülten Hg-Bogens mit Magnetablenkung. Der Bogen, der mir zur Verfügung stand, hatte 40 cm Länge, 2,5 cm Durchmesser und befand sich zwischen zwei 12 cm langen, 4 cm breiten Polen eines Elektromagnets. Das Dampfrohr war von derselben Länge und Durchmesser und wurde unmittelbar über dem Bogen in horizontaler Lage aufgelegt (Fig. 8). Der Bogen konnte infolge der Wasserkühlung sehr stark belastet werden: er brannte bei 8 Amp. und 90 Volt an den Elektroden und erwies sich als eine mächtige Quelle der Linie 2537. Um bei solcher Intensität der Einstrahlung falsches Licht zu vermeiden, mußten besondere Vorsichtsmaßregeln getroffen werden: nur eine Strecke von etwa 15 cm des Leuchtrohrs wurde beleuchtet; der hintere (in Wirklichkeit etwas erweiterte), von außen mit schwarzem Papier bedeckte Teil des Leuchtrohrs, diente als dunkler Grund für das

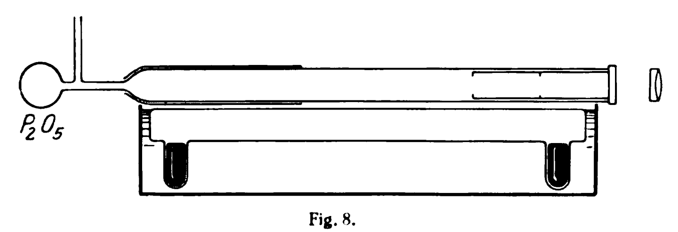



Fig. 8.

Leuchten. Eine solche Abschirmung des vorderen mit Planfenster versehenen Teiles des Leuchtrohrs erwies sich als vollständig ungenügend. Die von unten bestrahlte Wandung des Rohres bildete nämlich eine intensive selbständige Lichtquelle, die unmittelbar oder durch mehrfache Reflexionen das Fenster so stark bestrahlte, daß das falsche Licht des Bogens unvermeidlich dem Leuchten beigemischt wurde. Durch Einschieben von mit Ruß geschwärzten Blenden aus Kupferblech von 12 cm Gesamtlänge in den vorderen Teil des Leuchtrohrs, wie aus Fig. 8 ersichtlich, konnte das Leuchten sogar bei langen Expositionen ohne jede Beimischung des erregenden Lichtes beobachtet werden. Der Anteil an falschem Lichte konnte sehr einfach bestimmt werden durch Einschieben zwischen Bogen und Leuchtrohr einer Glimmerfolie oder Glasplatte, durch welche alles Leuchten unterdrückt wird. Das Bild des Leuchtens wurde mit Hilfe eines Quarz-Flußspatachromaten auf dem Spalte des Spektrographen entworfen. In Fig. 9 ist das Spektrum des Leuchtens neben dem des Bogens wiedergegeben. Die Aufnahmezeiten wurden dabei so gewählt, daß die Linien in beiden Spektren ungefähr die gleichen Schwärzungen hatten; sie betrugen 1 Sek. für den Bogen und 5 Min. für

das Leuchten. Man sieht, daß alle starken Linien im Leuchten vorhanden sind; es ist aber eine deutliche Änderung der Intensitätsverhältnisse, welche Wood schon eingehend besprochen hat, bemerkbar.

Es ist augenfällig, daß die Interkombinationslinie 4078 ($2p_2 - 2S$) im Leuchten im Vergleich mit 4358 ($2p_2 - 2s$) merklich geschwächt wird. In einigen Spektrogrammen ist sie sogar nicht enthalten, obgleich die benachbarte Linie 4046 ihre volle Intensität hat: vgl. z. B. Fig. 10, welche mit einem Plangitterspektrographen von Steinheil gewonnen wurde. Das Bild des Leuchtens wurde dabei mit Hilfe eines Objektivs auf dem Spalt entworfen; man sieht unten das Spektrum des erregenden

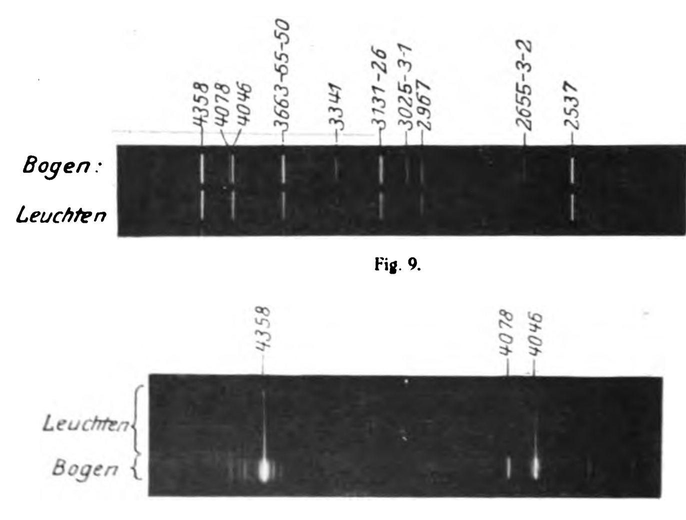



Fig. 9.

Fig. 10.

Lichtes, das durch die untere Wandung des Leuchtrohrs zerstreut wurde, und dicht darüber, wie eine Verlängerung dieser Linien, das Spektrum des Leuchtens. Auf Grund dieser Beobachtung lag die Vermutung nahe, daß möglicherweise die Interkombinationslinien schwieriger zu erregen sind als die Linien, welche demselben Seriensystem (nämlich Triplettsystem) angehören. Das wäre sehr bemerkenswert, weil wir im Falle des Heliums ein Beispiel kennen, bei welchen die Interkombinationslinien vollständig fehlen. Beim Quecksilber hätten wir es danach mit einer gewissen Verhinderung der Übergänge, die Interkombinationslinien entsprechen, zu tun.

Außer 4078 ($2p_2 \longleftrightarrow 2S$) waren im Leuchten auch die Interkombinationen 5770 ($3d_2 \rightarrow 2P$), 5790 ($3d_3 \rightarrow 2P$) und selbstver-

ständlich 2537 ($1\,S \longleftrightarrow 2\,p_2$) vorhanden. Der Intensitätsunterschied, den die Linie $1\,S - 2\,p_2$ gegen die Linie $1\,S - 2\,P$ aufweist, der in den Versuchen mit Cd und Zn beobachtet wurde[1]), muß teilweise von dieser Verhinderung der Interkombinationen herrühren.

Die Interkombination zwischen dem metastabilen Term $2\,p_1$ und dem Singuletterm $3\,D$, d. h. die Linie 3663,28 ist auch im Leuchten merklich vorhanden. Das wurde durch die Aufnahme des Tripletts 3663 – 55 – 50 in fünfter Ordnung des erwähnten Gitterspektrographen festgestellt. Fig. 11, welche eine 20 fache Vergrößerung dieses Tripletts in der Fig. 10 ist, zeigt ganz deutlich, daß die Linie 3663,28 ($2\,p_1 - 3\,D$) im Leuchten vorhanden ist. Die Intensität der benachbarten Linie 3662,88 ($2\,p_1 - 3\,d_2$) ist in dieser Aufnahme schon im Bogen zu gering, um im Leuchten bemerkt zu werden. Die Intensitäten der Linien 3663 – 55 – 50 des Tripletts bilden im Leuchten eine gesetzmäßige Reihenfolge (die Linie 3650 ist nämlich die stärkste). Zahlenangaben über diese und andere Intensitätsverhältnisse hat Wood in Aussicht gestellt.

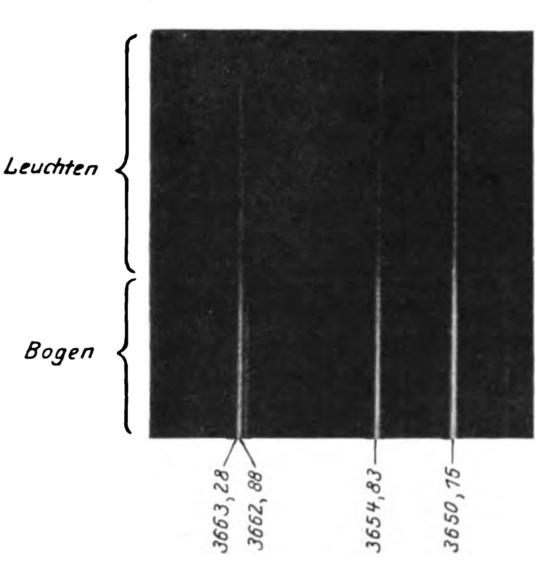



Fig. 11.

Eine Trennung der anregenden Linien wurde mit Hilfe von Flüssigkeitsfiltern versucht, da sie schon in kleiner Schicht genügend großes Absorptionsvermögen besitzen und deshalb eine Annäherung des Leuchtrohrs an den Bogen nicht verhindern. Es war nicht leicht, solche Filter zu beschaffen, da sie alle die Linie 2537 und außerdem gewisse andere Linien ungeschwächt durchlassen mußten. Als solche wurden konzentrierte Lösungen von Nickel- und Kobaltsulfat in Wasser benutzt, welche in einem Behälter mit geraden Wänden von $1 \times 2 \times 10$ cm Abmessung

[1]) Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 49, 1925; Ponomarev und Terenin (erscheint in dieser Zeitschrift).

verwendet wurden. Das Nickelsulfatfilter absorbiert aus dem Spektrum des erregenden Bogens die Linien 4358 (teilweise), 4046—78 und 3663—55—50 (vollständig). Das Kobaltfilter absorbiert alle die sichtbaren Linien: 5790—70, 5461, 4358. Durch Hinzufügen einer ganz kleinen Menge Salicylsäure werden die Linien 3131—26, 3021—3—5 und 2967 unterdrückt. Mit Salicylsäure muß man vorsichtig verfahren, weil beim Überschreiten einer gewissen kleinen Konzentration auch die Linie 2537 an Intensität verliert. Durch entsprechende Mischung von Nickel-, Kobaltsulfat- und Salicylsäurelösungen ist es mir gelungen, ein für 2537 nahezu monochromatisches Lichtfilter anzufertigen. Es waren nämlich alle sichtbaren und ultravioletten Linien, außer 3341, 2652 und schwachen Spuren von 4358, 3663, unterdrückt.

Bei Bestrahlung des Dampfes durch das Nickelsulfatfilter sind im Leuchten 3131—26, 2967, 5790—70 und schwach, aber deutlich. 3663—55 vorhanden. Die Übergänge entsprechen offensichtlich dem Schema: 3131 ($2p_2 \longleftrightarrow 3d_3, 3D$), 3126 ($2p_2 \longleftrightarrow 3d_2$), 2967 ($2p_3 \leftarrow 3d_3, 3D$), 3663 ($2p_1 \leftarrow 3d_3, 3D$), 3655 ($2p_1 \leftarrow 3d_2$), 5790 ($2P \leftarrow 3d_3, 3D$), 5770 ($2P \leftarrow 3d_2$).

Eine Beimischung von Salicylsäure unterdrückt, infolge der Beseitigung der erregenden Linien 3131—26, alle diese Linien.

Bei Anwendung des Kobaltsulfatfilters wird das erregende Licht von derselben Zusammensetzung wie bei Nickelsulfat, mit dem einzigen Unterschied, daß 3663—55—50 durchgelassen und 5790—70 unterdrückt werden. Das Spektrum des Leuchtens bleibt dabei fast ohne Änderung; somit hatte die Hinzufügung der Linien 3663—55—50 zum erregenden Licht keinen wesentlichen Einfluß auf ihre Intensität im Leuchten ausgeübt. Dies zeigt, daß die Emission der Linien 3663—55 hauptsächlich infolge der Absorption der Linien 3131—26 stattfindet und die Absorption der Hg-Atome im metastabilen Zustand $2p_1$ hier eine untergeordnete Rolle spielt [vgl. Teil 2, Tl][1]).

Es mag noch die Beobachtung erwähnt werden, daß wie im Bogen, so auch im Leuchten eine Linie bei 2540 vorhanden ist. Diese Linie,

[1]) Dies wird hier betont, da ich auf Grund einer Überschlagsrechnung anfangs vermutet hatte, daß die ganze Erscheinung nur dadurch zum Vorschein kommt, daß die Hg-Atome in die metastabilen Zustände $2p_1$ und $2p_3$ gelangen. Die bedeutend größere Lebensdauer in diesen Zuständen im Vergleich mit der Verweilzeit im $2p_2$-Zustand, mußte nämlich durch starkes Überwiegen der Linien, welche von $2p_1$ und $2p_3$ „ausgehen“, sich bemerkbar machen. Dem ist aber nicht so: die Linien, welche Übergängen aus $2p_2$ entsprechen, sind im allgemeinen stärker.

welche im unangeregten Hg-Dampf als Absorptionslinie bekannt ist, wird Molekülen des Quecksilbers zugeschrieben. Es ist bemerkenswert, daß in so verdünntem Dampfe, wie hier, eine merkliche Anzahl von Molekülen vorhanden ist.

Zum Schlusse mag auf die außerordentlich große Lichtdichte der primär erregenden 2537-Strahlung, die für diese Erscheinung notwendig ist, aufmerksam gemacht werden. Es genügt nicht, den anzuregenden Dampf möglichst nahe an die Lichtquelle zu bringen, sondern er muß von möglichst allen Seiten bestrahlt werden, d. h. die Lichtquelle muß ausgedehnt sein. Wenn nämlich alle schief verlaufenen Strahlen abgeschirmt werden und die Erregung des Dampfes nur durch nahezu parallele Strahlen vorgenommen wird, sinkt die Stärke des Leuchtens fast unter die Grenze der möglichen Beobachtung.

Diese letzte Anordnung wurde getroffen, um sich durch Messen der Intensitätsabnahme des Leuchtens längs den parallel verlaufenden erregenden Strahlen eine Vorstellung von der Absorption der erregenden Linien zu machen. Aber auch bei anderen Versuchen konnte keine merkliche Absorption von 4358 (und auch 5461) beobachtet werden. Es wurde nämlich durch photometrische Messung die Intensitätszunahme bestimmt, welche bei Verdopplung der leuchtenden Schicht stattfindet. Bei Anwesenheit einer merklichen Absorption dieser Linien im leuchtenden Dampfe, mußte die Intensität nicht auf das Doppelte steigen. In einem anderen Versuch wurde das optisch erregte Leuchten durch eine 10 cm lange Schicht des nur durch 2537 erregten Hg-Dampfes beobachtet und eine Abschwächung der Linien gesucht. Die Anregung des Dampfes erfolgte durch das Kobaltsulfatfilter und es konnte durch Einschieben einer Glasplatte die Linie 2537 abwechselnd zugelassen und abgeschirmt werden. Der Versuch wurde weiter in dem Sinne abgeändert, daß das zu absorbierende Licht eine zweiteilige Schicht des Dampfes zu durchsetzen hatte: der Dampf wurde dabei nur in dem unteren Teile angeregt. Bei Beobachtung durch diese zwei Teile konnte kein merklicher Intensitätsunterschied der optisch erregten Linien festgestellt werden. In einem letzten Versuch wurde das Licht des Bogens, welches den Dampf durchsetzte und zum Leuchten erregte, mit Hilfe einer 30 cm langen Lummerplatte analysiert; durch Einschieben einer Glasplatte konnte der Dampf aus dem erregten in den normalen Zustand übergeführt werden. Der Versuch hat kein positives Ergebnis geliefert, obwohl zu beachten ist, daß die absorbierende Schicht nur 2,5 cm lang war. Der Versuch muß deshalb mit einer längeren Schicht (40 cm) wiederholt werden.

Aus diesen Ausführungen ist ersichtlich, daß die Beobachtung der Absorption bedeutend größere Schwierigkeiten bietet, als die der Emission.

Die große Intensität der Ausstrahlung hat die Beobachtung der Feinstruktur der erregten Linien ermöglicht[1]), über die demnächst ausführlich berichtet werden wird.

Im folgenden ist auch die Untersuchung des Einflusses eines elektrischen Feldes auf diese Leuchterscheinung beabsichtigt.

## 4. Optische Anregung des NaJ-Dampfes.

Über die optische Anregung von Salzmolekülen ist bisher fast nichts bekannt. Es gibt meines Wissens nur einen Versuch von Mc Lennan[2]), der die Dämpfe von KJ und $HgJ_2$ mit einem Quecksilberbogen bestrahlte und neben $J_2$-ultravioletten Banden auch andere Banden (welche er den Molekülen KJ und $HgJ_2$ zuschrieb) beobachtete.

Vor drei Jahren wurden von mir Versuche mit der optischen Anregung von $HgJ_2$- und $HgCl_2$-Dämpfen angestellt in der Absicht, die Spektren heteropolarer Moleküle zu bekommen. Diese Stoffe wurden zunächst gewählt, weil sie schon bei Zimmertemperatur einen für die Beobachtung der optischen Anregung genügenden Dampfdruck (etwa $10^{-3}$ mm) aufweisen. Der Dampf war in einem evakuierten, mit Flußspatfenstern versehenen Behälter enthalten und mit Bogen- und Funkenlicht verschiedener Zusammensetzung bestrahlt. Auch bei mehrstündiger Exposition der mit Paraffinöl sensibilisierten Platten in einer Kamera mit Flußspatlinse, konnte keine Spur von Leuchten aufgefunden werden, obwohl man in derselben Anordnung nach mehrstündiger Bestrahlung mit Eisenfunken eine deutliche Anregung der Hg-Linie 2537 erhalten konnte. Diese Linie rührte offensichtlich vom Quecksilberdampf her, von welchem der früher für Versuche der Anregung der Hg-Linie 1850 gebrauchte Behälter nicht ganz befreit werden konnte. Der Eisenfunken hat nämlich eine Linie, die mit der Hg-Linie 2537 zusammenfällt.

Es ist aber möglich, daß die angewendete Dampfdichte ganz ungenügend war. Der Absorptionskoeffizient der Molekülspektrallinien ist bekanntlich bedeutend kleiner als derjenige der Atomlinien[3]). Diese Tatsache hat offenbar ihren Grund darin, daß jede einzelne Absorptionslinie, die einem Elektronenübergang entspricht, im Falle des Moleküls

---

[1]) Gross und Terenin, Nature **116**, 280, 1925.

[2]) Proc. Roy. Soc. **91**, 23, 1914.

[3]) Etwa $10^3$ bis $10^4$ mal kleiner. Vgl. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920; Tolman, Phys. Rev. **23**, 693, 1924.

durch das Mitwirken der Bewegung der Kerne in eine Reihe Absorptionslinien auseinandergelegt wird. Zur Beobachtung des Molekülleuchtens muß deshalb eine größere Dampfdichte benutzt werden, aber gleichzeitig wird dadurch die Störung durch Zusammenstöße vermehrt und das etwa vorhandene Leuchten gehemmt [1]). Die Schwierigkeit der Aufgabe ist aus dem Gesagten ersichtlich.

Im vorigen Jahre wurden die Versuche auf NaJ ausgedehnt, da dieses Molekül von einfacherer Bauart ist und die Spektren der Bestandteile wie im Atom-, so auch im Ionzustand einigermaßen bekannt sind.

Der Dampfbehälter war als dünnwandige Kugel aus Quarzglas mit drei Fenstern (Eintritt und Austritt des erregenden Lichtes und Beobachtung des Leuchtens) gestaltet und blieb, um ein möglichst gutes Vakuum zu erzielen, in stetiger Verbindung mit der Pumpe. Etwas NaJ-Salz war einfach auf dem Boden der Kugel aufgeschüttet. Die Erwärmung erfolgte mit Hilfe eines elektrischen Ofens mit zwei Öffnungen für den Eintritt und Austritt des erregenden Lichtes. Beobachtet wurde längs der Achse dieses Ofens.

Die Sättigungsdampfdrucke für NaJ wurden nach der Formel

$$\mathrm{Log}\,\frac{p_{\mathrm{mm}}}{760} = -\frac{39400}{4,57}\cdot\frac{1}{T} + 5,490$$

aus der gemessenen Temperatur berechnet [2]).

Als erregende Lichtquelle diente ein Funken, der mit einem 16000 Volt-, 10 kW-Transformator mit parallel geschalteten Leidener Flaschen betrieben wurde Die Elektroden waren aus verschiedenen Metallen und konnten durch die besondere Konstruktion des Elektrodenhalters, ohne den Strahlengang von neuem justieren zu müssen, schnell nacheinander ausgewechselt werden. Diese Anordnung erwies sich bei Auffindung der erregenden Wellenlängen als sehr bequem.

Zur Aufnahme des etwaigen Leuchtens wurde anfangs, wie üblich, eine Kamera gebraucht. Bei $450^0$ (Dampfdruck $3 \,.\, 10^{-3}$ mm) machte sich ein sichtbares Leuchten bemerkbar, das bei weiterer Erhöhung der Temperatur an Intensität zunahm. Die Farbe des Lichtes war gelb und enthielt ganz deutlich nur die $D$-Linien. Die höchste dabei angewendete

[1]) Bei Molekülen müssen die Zusammenstöße schon bei kleinen Drucken wirksam sein, da die Verweilzeit der Moleküle im angeregten Zustand erheblich größer (etwa $10^{-8}$ Sek.), als die der Atome ist. Es ist möglich, daß infolgedessen eine zur Beobachtung genügende Intensität des Molekülleuchtens überhaupt bei keinen Drucken erhalten werden kann.

[2]) Wartenberg, ZS. f. Elektrochem. **27**, 163, 570, 1921. Da die Formel aus Messungen bei hohen Drucken gewonnen wurde, so ist das eine Extrapolation.

Temperatur war 600°, welche einem Dampfdruck von etwa $3 \cdot 10^{-1}$ mm entspricht. Der ganze Weg des erregenden Lichtbündels war mit diesem Leuchten gleichmäßig erfüllt und es konnte keine bedeutende Abschwächung des Leuchtens mit der Eindringungstiefe bemerkt werden.

Dieses Leuchten war bei Erregung mit Funken fast aller Metalle zu beobachten. Eine besonders starke Erregung wird mit Ni, Fe, Cd, Zn, eine schwächere mit Al, W und eine ganz schwache mit Cu hervorgerufen. Der Eisenbogen gibt auch eine schwache, der Hg-Vakuumbogen keine Anregung.

Alles Leuchten wird beim Einschalten in den Weg der erregenden Strahlung einer dünnen Gelatinefolie, welche alle Linien unterhalb 2500 Å vollständig absorbiert, gänzlich unterdrückt. Das beweist, daß die erregenden Linien kurzwelliger als 2500 Å sind.

Daß dieses Leuchten nicht von Na-Atomen, welche aus dem thermisch dissoziierten Salze frei werden, herrührt, folgt schon aus der Angabe von Wartenberg (l. c.), welcher eine Dissoziation des NaJ-Salzes mit Jodabscheidung nur bei Erhitzung über 1100° bemerkt hatte[1]). Weiter konnte bei Erregung dieses NaJ-Dampfes mit einer Lichtquelle, die zur optischen Anregung der $D$-Linien angefertigt wurde, auch bei „end-on" Beobachtung, keine Spur von $D$-Leuchten aufgefunden werden. Wenn endlich diese Erscheinung nur eine Erregung des etwa vorhandenen Na-Dampfes sein sollte, so könnte es nur eine Ionisation der Na-Atome sein, da das erregende Funkenlicht keine $D$-Linien enthielt und nur durch Linien kurzwelliger als 2500 eine Wirkung ausübte. Die Seriengrenze des Na-Spektrums liegt bekanntlich bei 2413 Å. Dabei müßten wir aber auch andere Na-Linien erwarten, die, wie die folgende Untersuchung zeigte, nicht vorhanden sind[2]).

Um die erregenden Linien genauer zu ermitteln, wurde das Funkenlicht mit Hilfe eines früher beschriebenen Monochromators in ein Spektrum zerlegt, welches unmittelbar auf dem Beobachtungsfenster entworfen wurde, und die Beobachtung „end-on" vorgenommen. Vor der Erwärmung war hier ein Fluoreszenzschirm aufgestellt und die Lage und das Aussehen aller starken Linien im Gebiet von 2500 bis 1850 festgelegt. Danach konnte man, wenn sich ein genügender Dampfdruck entwickelt hatte, leicht alle die Linien identifizieren, welche ein gelbes Leuchten

---

[1]) Der Dissoziationsgrad des NaJ-Dampfes ist bei der angewendeten Temperatur schätzungsweise $10^{-3}$.

[2]) Es ist aber zu beachten, daß die stärksten hier in Frage kommenden Linien im Ultrarot liegen.

hervorriefen. Es waren alle starke Funkenlinien, die unterhalb etwa 2500 liegen. Eine ungefähre obere Grenze der erregenden Wellenlänge konnte durch die Beobachtung festgelegt werden, daß die starken Zn-Linien 2502 und 2558 keine Wirkung ausübten, während die starken Liniengruppen des Ni und Fe bei 2400 und 2300 als gelbes Leuchten zum Vorschein kamen. Bei Cd sind es die starken Linien 2320, 2265, 2195, 2144, bei Zn 2139, 2100, 2063, 2026, bei Al 1990, 1935, welche ein gelbes Leuchten hervorrufen. Bei W-Erregung, welches eine Unzahl Linien in diesem Gebiet aufweist, die einen fast kontinuierlichen Grund bilden, ist das Leuchten, entsprechend der geringeren Intensität der Linien, schwächer: eine genauere Feststellung der Grenze der Erregung wird dadurch erschwert. Dasselbe gilt von den Cu-Linien, welche bei 2400 liegen. Die kurzwelligsten verwendeten Linien, nämlich das Linienpaar 1862—54 des Al, geben kein deutliches sichtbares Leuchten, doch ist es möglich, daß sie ein ultraviolettes Leuchten erregen.

Zur Aufdeckung etwaiger ultravioletter Linien wurde das Leuchten mit einem Flußspatspektrographen und öl-sensibilisierten Platten photographiert. Die Erregung erfolgte dabei mit unzerlegtem Lichte verschiedener Funken. Bei Erregung mit allen erwähnten Metallen, außer Al, bekommt man nach einer ein- bis zweistündigen Exposition nur die *D*-Linien. Bei Al-Erregung wird auch das Linienpaar 3302—3 des Na erhalten. Außer diesen Linien konnte keine Andeutung anderer Linien oder Banden aufgefunden werden.

Um die Grenze der Erregung möglichst genau festzustellen, wurde ein Absorptionsversuch angestellt, in welchem das aus dem Behälter austretende Licht mit dem Spektrographen photographiert wurde. Als Lichtquelle diente dabei ein W-Funken, der bei schwacher Dispersion einen nahezu kontinuierlichen Grund bis 2000 Å liefert. Es wurden aber auch Aufnahmen mit Zn-, Cd- und Al-Funken als Lichtquellen gemacht. Jedesmal wurden zwei Aufnahmen hergestellt: mit und ohne Erwärmung des Behälters. Außer einer Schwächung der 1862—54-Linien konnte keine merkliche Absorption im Spektrum festgestellt werden, doch waren die angewandten Dampfdichte und Dampfschicht zu klein. Der Absorptionsversuch muß deshalb mit entsprechenden Mitteln wiederholt werden.

Um diese Erscheinung zu deuten, müssen die Versuche fortgeführt werden, hier mögen nur die Energieumwandlungen, die dabei stattfinden können, betrachtet werden.

Wenn man als Grenze der Absorption 2450 Å annimmt, eine Zahl, die bis auf ± 50 Å richtig ist, so bekommt man für die anregende Spannung 5,05 ± 0,1 Volt oder auf Kilokalorien pro Mol umgerechnet 117 ± 2 kcal. Wenn man versuchsweise aus diesem absorbierten Energiebetrag die Anregungsenergie die *D*-Linien, d. h. 2,1 Volt, abzieht, so bekommt man 2,95 Volt oder 68 ± 2 kcal, was der Dissoziationswärme des NaJ-Dampfmoleküls in Atome nahe kommt. Diese letzte kann aus chemischen Angaben zu 60 bis 80 kcal geschätzt werden[1]). Die Linien 3302—3, zu deren Anregung 3,75 Volt notwendig sind, sind nur bei Al-Erregung, d. h. vermutlich bei Absorption der Linien 1854—62 zu beobachten. Diesen Wellenlängen entspricht eine Spannung von 6,65 Volt. Die Energie, die in diesem Falle anders als zur Leuchterregung ausgenutzt werden könnte, ist 2,90 Volt oder wieder 67 kcal pro Mol. Deshalb liegt folgende Auffassung der beobachteten Erscheinung nahe.

Durch Absorption des Lichtes, das kurzwelliger als etwa 2450 Å ist, wird das NaJ-Molekül in einen angeregten Zustand versetzt, welcher infolge seiner geringen Stabilität, wahrscheinlich durch Zusammenstöße, zerstört wird[2]). Der vorher absorbierte Energiebetrag wird dabei im Innern des Moleküls einer Umordnung unterworfen: ein Teil wird zur Dissoziation des Moleküls, der andere zur Anregung des Na-Atoms verbraucht; der Rest mag als kinetische Energie an die Stoßpartner und an die Atome abgegeben werden.

Daß Moleküle ohne Zerfall eine Strahlungsenergie, welche um ein Vielfaches die Dissoziationsarbeit des Moleküls übertrifft, absorbieren können, ist bekannt ($J_2$).

Über das Verhalten des Jodatoms (oder Jodions) bei diesem Zerfall gibt das beobachtete Leuchten keine Auskunft. Obgleich öl-sensibilisierte Platten und lange Aufnahmezeiten aufgewendet wurden, waren außer den *D*- und 3303-Linien keine Linien oder Banden auf den Aufnahmen vorhanden.

Diese Deutung scheint die einfachste zu sein, da im Behälter wohl kein freier Na-Dampf vorhanden war, an welchen die durch das NaJ-Molekül aufgespeicherte Energie durch Stoß abgegeben werden konnte.

Es ist aber der sehr bemerkenswerte Umstand zu beachten, daß der absorbierte Energiebetrag von 117 kcal der Dissoziationswärme des

[1]) Auf diese Zahlen wird im Zusammenhange mit einer anderen Arbeit (Lialikov und Terenin, Naturwiss. **14**, 83, 1926, Nr. 5) eingegangen werden.

[2]) Dabei ist zu berücksichtigen, daß Moleküle infolge der größeren Verweilzeit gegen Stöße viel empfindlicher als die Atome sein müssen. Vgl. Anm. 1, S. 121.

NaJ-Dampfmoleküls in Ionen nahe kommt, welche mit Hilfe der Bornschen Gittertheorie zu 119 kcal geschätzt werden kann.

Die vorgeschlagene Erklärung dieser Erscheinung muß natürlich durch weitere Versuche nachgeprüft werden. Vorerst muß mit Sicherheit nachgewiesen werden, daß diese Erscheinung nicht eine bloße Ionisation der etwa vorhandenen Spuren von Na-Dampf ist. Weiter sind die Aufnahme der Absorption bei großer Dispersion, die Aufklärung des Einflusses der Zusammenstöße (durch Beimischung von Gasen) und die Einwirkung des elektrischen und magnetischen Feldes beabsichtigt.

Ich möchte dem Direktor des Optischen Instituts, Herrn Professor D. Roschdestvensky, für das stetige Interesse an diesen Arbeiten meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Leningrad, Optisches Institut.

# Über zweiatomige Molekeln.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Lazin (Polen).

(Eingegangen am 29. März 1926.)

In dieser Arbeit wird ein empirischer Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante der zweiatomigen Molekel an HCl, HBr, CO, $N_2$ geprüft und gezeigt, daß das Bohrsche Modell der zweiatomigen Molekel mit Erfolg auf die oben genannten Verbindungen anzuwenden ist. Endlich wird gezeigt, daß die allgemein angenommene Theorie der Dielektrika nicht imstande ist, durch Benutzung des oben erwähnten Modells den empirisch aufgestellten Ausdruck der Dielektrizitätskonstante wiederzugeben.

1. Es wird hier gezeigt, daß für zweiatomige Molekeln, nämlich für HCl, HBr, HJ $N_2$ und CO mit großer Genauigkeit eine empirische Relation zwischen der Dielektrizitätskonstante $K$ des gasförmigen Zustandes dieser Verbindungen und dem Abstand $d$ der Atome in der Molekel gilt.

Diese Relation lautet:

$$K = 1 + 3\sqrt{3}\,\pi \,.\, N_0 d^3, \tag{1}$$

wo $N_0$ die Loschmidtsche Zahl bezeichnet.

Da das zweite Glied $(3\sqrt{3}\,\pi\, N_0 d^3)$ klein gegen 1 ist, so erhalten wir für $\sqrt{K}$

$$\sqrt{K} = 1 + \frac{3\sqrt{3}\,\pi}{2} \cdot N_0 \cdot d^3. \tag{1a}$$

Nun ist nach Maxwell, wenn von der Dispersion abgesehen wird,

$$\sqrt{K} = n,$$

wo $n$ den Brechungsindex bezeichnet, wir haben also

$$n = 1 + \frac{3\sqrt{3}\,\pi}{2} N_0 \,.\, d^3. \tag{1b}$$

Da $\sqrt{K}$ oder $n$ für die oben genannten Verbindungen bekannt sind und $d$ aus den Werten der Trägheitsmomente dieser Molekel zu berechnen ist, so lassen sich (1a) und (1b) dadurch prüfen, daß die aus (1a) und (1b) berechnete Loschmidtsche Zahl mit den auf anderem Wege erhaltenen übereinstimmt.

Ist $M$ das Atomgewicht des einen und $m$ das Atomgewicht des zweiten Atoms, so haben wir folgenden Ausdruck für das Trägheitsmoment $J$ der Molekel

$$J = \frac{M \,.\, m}{M + m} \cdot m_H \cdot d^2, \tag{2}$$

wo $m_H$ die Masse des Wasserstoffatoms ist,

$$m_H = 1{,}662 \,.\, 10^{-24}\,\text{g}.$$

Nimmt man für die zweiatomige Molekel dasselbe Modell an, welches von Debye für die $H_2$-Molekel benutzt war, und setzt man die Ionisierungsarbeit $E$ gleich der Arbeit, welche nötig ist, um die zwei Ionen und zwei Elektronen, aus welchen als Bausteinen die Molekel gebaut ist, ins Unendliche zu entfernen, so haben wir, wie es früher[1]) gezeigt war, zwischen der Ionisierungsenergie $E$ und dem Abstand $d$ der Ionen in der Molekel folgende Beziehung:

$$E . d = N . h . 1{,}278 . 10^{-8},$$

welche für HCl und HBr geprüft war.

In der nun folgenden Tabelle sind die numerischen Werte von $\sqrt{K} = n$ und $J$, sowie die aus $J$ nach (2) berechneten Werte von $d$, und die nach (1 a) oder (1 b) berechneten Loschmidtschen Zahlen $N_0$ zusammengestellt.

| Verbindung | $\sqrt{K} - 1$ | $J$ | $d$ | $N_0$ |
|---|---|---|---|---|
| HCl . . . . . . . . | 0,000449 [2]) | $2{,}59 . 10^{-40}$ [3]) | $1{,}24 . 10^{-8}$ | $2{,}91 . 10^{19}$ |
| HBr . . . . . . . . | 0,00057 [2]) | $3{,}12 . 10^{-40}$ [4]) | $1{,}37 . 10^{-8}$ | $2{,}72 . 10^{19}$ |
| CO . . . . . . . . | 0,000347 | $15{,}0 \; . 10^{-40}$ | $1{,}15 . 10^{-8}$ | $2{,}8 \; . 10^{19}$ |
| $N_2$ . . . . . . . . | 0,00024 | $14{,}2 \; . 10^{-40}$ | $1{,}10 . 10^{-8}$ | $2{,}64 . 10^{19}$ |

Die aus der kinetischen Gastheorie bestimmten Loschmidtschen Zahlen liegen zwischen $2 . 10^{19}$ und $10 . 10^{19}$. Nach Perrin ist der wahrscheinlichste Wert von $N_0$

$$N_0 = 3{,}15 . 10^{19},$$

und aus den elektrischen Messungen findet man

$$N_0 = 2{,}707 . 10^{19}.$$

Es folgt daraus, daß die aus (1) berechneten Werte von $N_0$ mit diesen Werten übereinstimmen.

Die Beziehung:

$$K = 1 + 3 \sqrt{3} \, \pi N_0 d^3$$

ist im Falle von HCl, HBr, CO und $N_2$ als richtig anzusehen.

Es muß bemerkt werden, daß im Falle von HCl und HBr das oben erwähnte Bohrsche Modell der zweiatomigen Molekel ebenfalls zu guten Resultaten führt, wie aus der folgenden Tabelle zu sehen ist.

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 869, 1925. Aus der Formel $(A'')$, $(B')$, S. 875 und der Beziehung $d = \frac{2}{\sqrt{3}} r$ zu berechnen.

[2]) Nach der Relation $\sqrt{K} = n$ berechnet.

[3]) Nach Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920.

[4]) Nach Bell, Phil. Mag. (6) **47**, 549, 1924.

| Verbindung | $n-1$ | $E$ Volt | $d$ | $J$ | $N_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl . . . . | 0,000449 | 13,7 | $1,27 \cdot 10^{-8}$ | $2,67 \cdot 10^{-40}$ | $2,7 \cdot 10^{19}$ |
| HBr . . . . | 0,00057 | 13,1 | $1,33 \cdot 10^{-8}$ | $2,9 \cdot 10^{-40}$ | $2,97 \cdot 10^{19}$ |
| HJ . . . . | 0,000907 | 12,7 | $1,36 \cdot 10^{-8}$ | $3,07 \cdot 10^{-40}$ | $4,7 \cdot 10^{19}$ |

Die Entfernung $d$ der Ionen ist aus der Gleichung (3) berechnet.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß das Bohr-Debyesche Modell der zweiatomigen Molekel im Zusammenhang mit der Deutung der Ionisierungsenergie als diejenige Arbeit, welche der Molekel zugeführt werden muß, um die beiden Ionen und beide Elektronen in die unendliche Entfernung voneinander überzuführen, für HCl und HBr als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, da es auf Grund der empirisch bestimmten Ionisierungsenergien $E$ richtige Werte der Trägheitsmomente zu berechnen erlaubt.

Natürlich stimmt die Loschmidtsche Zahl mit den früheren Berechnungen überein.

Im Falle von HJ sehen wir, daß wir bei Annahme desselben Modells, und bei der gleichen Deutung der Ionisierungspotentiale, wie für HCl und HBr, für den Abstand $d$ der Ionen einen ebensolchen numerischen Wert berechnen, wie er, in die für HCl, HBr, $N_2$ und CO geprüfte Beziehung (1 b) eingesetzt, einen mit den anderen Bestimmungen im Einklang befindlichen Wert von $N_0$ ergibt.

Es folgt daraus, daß die oben angewendete Struktur von HJ als plausibel anzusehen ist.

Wenn wir dieselbe Struktur der Molekel und dieselbe Bedeutung der Ionisierungsenergie $E$ wie für HBr, HCl, für CO und $N_2$ voraussetzen, so erhalten wir folgende Werte für die Ionisierungspotentiale von CO und $N_2$:

$$E_{CO} = 15,0 \text{ Volt}, \qquad E_{N_2} = 15,6 \text{ Volt}.$$

Die Ionisierungspotentiale von CO und $N_2$ sind empirisch nicht sicher festgestellt, aber zwischen den Zahlen, die als solche gedeutet sein können, finden sich solche, die den berechneten naheliegen. Es sind nämlich folgende Potentiale bestimmt: 1. für CO:

14,3 Volt und 14,5 Volt,

und 2. für $N_2$:

16,0 Volt und 15,8 Volt.

In diesem Falle ist das Modell von Bohr und Debye nicht geprüft, jedoch als möglich anzusehen.

Weiter werden wir noch sehen, daß im Falle der $H_2$-Molekel das Bohrsche Molekelmodell und die Formel (1) zu annehmbaren Zahlen führen.

Da für $H_2$ das Ionisierungspotential $E$ und das Trägheitsmoment $J$ nicht bekannt sind, so werden wir zur Berechnung der Entfernung $d$ der Ionen das Dissoziationspotential $D$ benutzen.

Da ferner das Ionisierungspotential des H-Atoms gleich $Nh$ ist, so haben wir für die Dissoziationsenergie $D$ von $H_2$ in H und H folgenden Ausdruck:

$$D = 2\,Nh - E,$$

wo $E = 1{,}278\,.\,Nh\,\frac{10^{-8}}{d}$ und $D = 3{,}5$ Volt ist.

Zur Bestimmung von $d$ erhalten wir also folgende Gleichung:

$$3{,}5 = 2\,.\,Nh - 1{,}278\,.\,Nh\,\frac{10^{-8}}{d} \qquad (Nh = 13{,}53 \text{ Volt}),$$

woraus wir für $d$ finden:

$$d = 0{,}733\,.\,10^{-8}.$$

Da weiter $\sqrt{K} = 1{,}000139$ ist, so erhalten wir aus (1a) für $N_0$ folgenden Wert:

$$N_0 = 4{,}1\,.\,10^{19},$$

welcher mit den anderen Berechnungen von $N_0$ übereinstimmt.

Das Ionisierungspotential $E$ und das Trägheitsmoment $J$ werden nach Gleichung (3) und (2) gefunden:

$$E = 23{,}6 \text{ Volt}; \quad J = 0{,}445\,.\,10^{-40}.$$

Es muß ferner bemerkt werden, daß nicht nur zweiatomige Molekeln den obigen Annahmen zu folgen scheinen, sondern auch die dreiatomige Molekel HCN, wenn wir als Bausteine der HCN-Molekel die Ionen $H^{\cdot}$, $CN^{\cdot}$ und zwei Elektronen wählen, aus welchen die HCN-Molekel nach Analogie von HCl, HBr, $N_2$, CO gebaut ist.

Über die Struktur von $CN^{\cdot}$ brauchen wir hier keine Hypothese zu machen.

Aus dem bekannten Ionisierungspotential

$$E = 14{,}8 \text{ Volt}$$

von HCN berechnen wir nach Gleichung (3) für den Ionenabstand $d$

$$d = 1{,}16\,.\,10^{-8},$$

woraus wir nach (6), da nach Mascart $n_{HCN} = 1{,}000436$ ist, für $N_0$ erhalten

$$N_0 = 3{,}4\,.\,10^{19},$$

also einen Wert, der mit dem früher berechneten übereinstimmt.

Natürlich ist das Ionisierungspotential 14,8 Volt gleich der Arbeit gesetzt, die der Molekel zugeführt werden muß, um $H^{\cdot}$, $CN^{\cdot}$ und zwei Elektronen voneinander ins Unendliche zu entfernen.

Für HCl, HBr, $N_2$, CO ist die Beziehung

$$K = 1 + 3\sqrt{3}\,\pi N_0 \cdot d^3 \qquad (3)$$

direkt geprüft, da man $d$ aus dem Trägheitsmoment ermitteln kann, ohne eine Hypothese über die Struktur der Molekel zu machen.

Für HJ, $H_2$ und HCN ist diese Relation nur dann als bestätigt anzusehen, wenn die Annahmen über die Struktur der zweiatomigen Molekeln richtig sind, weil $d$ nur auf Grund dieser Annahmen berechnet werden kann.

Wenn wir das Bohr-Debyesche Molekelmodell voraussetzen, so können wir für $K$ einen anderen Ausdruck angeben.

Wenn wir den Radius der Elektronenbahnen mit $r$ bezeichnen, so drückt sich $r$ durch $d$ durch die Beziehung

$$r = \frac{\sqrt{3}}{2}\,d$$

aus, woraus wir für $K$

$$K = 1 + 8\pi N_0 r^3 \qquad (4)$$

finden. In dem nächsten Paragraphen werden wir versuchen, aus dem Bohr-Debyeschen Modell auf Grund der Theorie der Dielektrika die Gleichung (4) theoretisch abzuleiten. Die oben benutzten Zahlenwerte sind den Konstanten der Atomphysik von Roth nnd Scheel entnommen.

2. Die Berechnung des Brechungsindex für die zweiatomige Molekel von Wasserstoff ist mit Berücksichtigung der Dispersion von Debye[1]) durchgeführt worden.

Für unsere Zwecke, wo wir von der Dispersion absehen, genügt es, die Deformationen der Molekel in einem äußeren konstanten elektrischen Felde zu berechnen.

Da die Massen der positiven Ionen im Vergleich zu den Massen der Elektronen sehr groß sind, so werden wir die Ionen als ruhend betrachten, und nur die Störungen, welche das äußere Feld in den Elektronenbahnen hervorruft, in Betracht ziehen.

Bei Abwesenheit eines äußeren Feldes soll der Abstand beider Ionen (Achse der Molekel) gleich $2l$, und die Elektronenbahn gleich einem Kreise vom Radius $r$ sein.

Die Ebene des Kreises soll im Abstand $l + \delta l$ von einem Ion und im Abstand $l - \delta l$ von dem anderen Ion senkrecht zu der Molekelachse liegen.

---

[1]) P. Debye, Die Konstitution des Wasserstoff-Moleküls. Sitzungsber. d. Kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. 1915.

Die Verschiebung $\delta l$ hängt von der komplexen Struktur der Ionen ab. In den folgenden Rechnungen werden wir den Einfluß dieser kleinen Verschiebung vernachlässigen.

Als Bezugsystem werden die cartesischen Koordinaten gewählt und der Anfangspunkt in den mittleren Ionenabstand gelegt. Die Molekelachse wird als $z$-Achse genommen, und die beiden anderen Achsen $(x, y)$ werden so orientiert, daß die äußere elektrische Kraft in der $(x\,y)$ Ebene liegt.

Die Komponenten dieser elektrischen Kraft $E$ werden dann

$$E_x; \quad 0; \quad E_z.$$

Bezeichnen wir die Koordinaten der Elektronen bei Abwesenheit des äußeren Feldes durch $x, y, 0; x' = -x; y' = -y; 0$, so werden die im störenden Felde gleich $x + \delta x, \; y + \delta y, \; \delta z; \; -x + \delta x' \; -y + \delta y', \; \delta z'$.

Die Störungen $\delta x, \delta y, \delta z; \delta x', \delta y', \delta z'$ sind als sehr klein anzusehen.

Wir können also die potentielle Energie $U$ der gestörten Molekel in eine Reihe entwickeln.

$U$ lautet dann:

$$\begin{aligned}
U = {} & e^2\left(\frac{1}{2r} - \frac{4}{\lambda}\right) + 2e^2 \frac{x\,\delta x + y\,\delta y - x\,\delta x' - y\,\delta y'}{\lambda^3} \\
& - \frac{e^2}{4} \cdot \frac{x(\delta x - \delta x') + y(\delta y - \delta y')}{r^3} \\
& - \frac{e^2}{16} \cdot \frac{(\delta z - \delta z')^2 + (\delta x - \delta x')^2 + (\delta y - \delta y')^2}{r^3} \\
& + \frac{3}{16} e^2 \cdot \frac{x^2 (\delta x - \delta x')^2 + y^2 (\delta y - \delta y')^2}{r^5} \\
& + \frac{3}{8} e^2 \cdot \frac{x\,y\,(\delta x - \delta x')(\delta y - \delta y')}{r^5} - 6e^2 \cdot \frac{x \cdot y \cdot (\delta x\,\delta y + \delta x'\,\delta y')}{\lambda^5} \\
& + e^2 \frac{\delta z^2 + \delta z'^2 + \delta x^2 + \delta x'^2 + \delta y^2 + \delta y'^2}{\lambda^3} \\
& - 3e^2 \cdot \frac{l^2(\delta z^2 + \delta z'^2) + x^2(\delta x^2 + \delta x'^2) + y^2(\delta y^2 + \delta y'^2)}{\lambda^5} + \frac{e^2}{4e^2},
\end{aligned}$$

wo

$$\lambda = \sqrt{l^2 + r^2}$$

und

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\sqrt{3}}{2}\frac{1}{r}; \quad \frac{1}{l} = \frac{\sqrt{3}}{r}.$$

Durch Einführung dieses Ausdrucks von $U$ in die Bewegungsgleichungen:

$$m(\ddot{x} + \ddot{\delta x}) = -\frac{\partial U}{\partial(\delta x)} - e E_x; \quad m(\ddot{y} + \ddot{\delta y}) = -\frac{\partial U}{\partial(\delta y)};$$

$$m \ddot{\delta z} = -\frac{\partial U}{\partial(\delta z)} - e E_z;$$

$$m(-\ddot{x} + \ddot{\delta x'}) = -\frac{\partial U}{\partial(\delta x')} - e E_x; \quad m(-\ddot{y} + \ddot{\delta y'}) = -\frac{\partial U}{\partial(\delta y')};$$

$$m \ddot{\delta z'} = -\frac{\partial U}{\partial(\delta z')} - e E_z$$

erhalten wir, da im ungestörten Zustand

$$m\ddot{x} = -\left(2 e^2 \frac{1}{\lambda^3} - \frac{e^2}{4 r^3}\right) x, \qquad m\ddot{y} = -\left(2 e^2 \frac{1}{\lambda^3} - \frac{e^2}{4 r^3}\right) y.$$

$$-m\ddot{x} = +\left(2 e^2 \frac{1}{\lambda^3} - \frac{e^2}{4 r^3}\right) x, \quad -m\ddot{y} = \left(2 e^2 \frac{1}{\lambda^3} - \frac{e^2}{4 r^3}\right) y$$

ist, folgende Differentialgleichungen zur Bestimmung von $\delta x$, $\delta y$, $\delta z$, $\delta x'$, $\delta y'$, $\delta z'$:

$$(A) \quad m \ddot{\delta x} = \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{4 r^3} - \frac{3}{4}\frac{x^2}{r^5}\right)(\delta x - \delta x') - \frac{3}{8} e^2 \frac{x y (\delta y - \delta y')}{r^5}$$
$$- 2 e^2 \left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{x^2}{\lambda^5}\right) \delta x + \frac{6 e^2 x y}{\lambda^5} \delta y - e E_x.$$

$$(A') \quad m \ddot{\delta x'} = -\frac{e^2}{8}\left(\frac{1}{r^3} - \frac{3 x^2}{r^5}\right)(\delta x - \delta x') + \frac{3}{8} e^2 \frac{x y (\delta y - \delta y')}{r^5}$$
$$- 2 e^2 \left(\frac{1}{\lambda^3} - \frac{3 x^2}{\lambda^5}\right) \delta x' + \frac{6 e^2 x y}{\lambda^5} \delta y' - e E_x.$$

$$(B) \quad m \ddot{\delta y} = \frac{e^2}{8}\left(\frac{1}{r^3} - 3\frac{y^2}{r^5}\right)(\delta y - \delta y') - \frac{3}{8} e^2 \frac{x y (\delta x - \delta x')}{r^5}$$
$$- 2 e^2 \left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{y^2}{\lambda^3}\right) \delta y + \frac{6 e^2 x y}{\lambda^5} \delta x.$$

$$(B') \quad m \ddot{\delta y'} = -\frac{e^2}{8}\left(\frac{1}{r^3} - 3\frac{y^2}{r^5}\right)(\delta y - \delta y') + \frac{3}{8} e^2 \frac{x \cdot y \cdot (\delta x - \delta x')}{r^5}$$
$$- 2 e^2 \left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{y^2}{\lambda^5}\right) \delta y' + \frac{6 e^2 x y}{\lambda^5} \delta x',$$

$$(C) \quad m \ddot{\delta z} = +\frac{e^2}{8}\frac{\delta z - \delta z'}{r^3} - 2\frac{e^2 \delta z}{\lambda^5} + \frac{6 e^2 l^2 \delta z}{\lambda^5} - e E_z,$$

$$(C') \quad m \ddot{\delta z'} = -\frac{e^2}{8}\frac{\delta z - \delta z'}{r^3} - 2\frac{e^2 \delta z'}{\lambda^3} + 6 e^2 \frac{l^2 \delta z'}{\lambda^5} - e E_z.$$

Durch Addition und Subtraktion von $(A)$ und $(A')$; $(B)$ und $(B')$; $(C)$ und $(C')$ erhalten wir:

$$(\alpha)\quad m(\ddot{\delta x} + \ddot{\delta x'}) = -2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{x^2}{\lambda^5}\right)(\delta x + \delta x') + \frac{6e^2 xy}{\lambda^5}(\delta y + \delta y') - 2eE_x,$$

$$(\alpha')\quad m(\ddot{\delta x} - \ddot{\delta x'}) = e^2\left(\frac{1}{4r^3} - \frac{3}{4}\frac{x^2}{r^5}\right)(\delta x - \delta x') - \frac{3}{4}\frac{e^2 xy(\delta y - \delta y')}{r^5} - 2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{x^2}{\lambda^5}\right)(\delta x - \delta x') + \frac{6e^2 xy}{\lambda^5}(\delta y - \delta y'),$$

$$(\beta)\quad m(\ddot{\delta y} + \ddot{\delta y'}) = -2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{y^2}{\lambda^5}\right)(\delta y + \delta y') + \frac{6e^2 xy}{\lambda^5}(\delta x + \delta x'),$$

$$(\beta')\quad m(\ddot{\delta y} - \ddot{\delta y'}) = e^2\left(\frac{1}{4r^3} - \frac{3}{4}\frac{y^2}{r^5}\right)(\delta y - \delta y') - \frac{3}{4}\frac{e^2 xy(\delta x - \delta x')}{r^5} - 2e^2\left(\frac{1}{\lambda^3} - 3\frac{y^2}{\lambda^5}\right)(\delta y - \delta y') + \frac{6e^2 xy}{\lambda^5}(\delta x - \delta x'),$$

$$(\gamma)\quad m(\ddot{\delta z} + \ddot{\delta z'}) = -2\frac{e^2}{\lambda^3}(\delta z + \delta z') + 6e^2\frac{l^2}{\lambda^5}(\delta z + \delta z') - eE_z,$$

$$(\gamma')\quad m(\ddot{\delta z} - \ddot{\delta z'}) = \frac{e^2}{4}\frac{\delta z - \delta z'}{r^3} - 2\frac{e^2}{\lambda^3}(\delta z - \delta z') + 6e^2\frac{l^2}{\lambda^5}(\delta z - \delta z').$$

Die Gleichungen $(\alpha')$, $(\beta')$, $(\gamma')$ sind erfüllt, wenn man

$$\delta x = \delta x';\quad \delta y = \delta y';\quad \delta z = \delta z'$$

setzt.

Wenn man weiter

$$\xi = \delta x + \delta x';\quad \eta = \delta y + \delta y';\quad \zeta = \delta z + \delta z'$$

setzt und berücksichtigt, daß

$$x = r\cos\omega t;\quad y = r.\sin\omega t$$

ist, so lauten die Gleichungen $(\alpha)$, $(\beta)$, $(\gamma)$

$$(\alpha_1)\quad m\ddot{\xi} = \frac{1}{4}\frac{e^2}{\lambda^3}(1 - 9\cos 2\omega t).\xi + \frac{9}{4}\frac{e^2}{\lambda^3}\sin 2\omega t.\eta - 2eE_x,$$

$$(\beta_1)\quad m\ddot{\eta} = \frac{1}{4}\frac{e^2}{\lambda^3}(1 + 9\cos 2\omega t).\eta + \frac{9}{4}\frac{e^2}{\lambda^3}\sin 2\omega t.\xi,$$

$$(\gamma_1)\quad m\ddot{\zeta} = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{\lambda^3}\zeta - 2eE_z.$$

Wie leicht zu sehen ist, haben diese Gleichungen folgende partikulare Lösung

$$\xi = \frac{8 \cdot m\omega^2 + \frac{1}{2}\frac{e^2}{\lambda^3}}{m\omega^2 - 5\frac{e^2}{\lambda^3}} \cdot \frac{\lambda^3}{e} E_x + \frac{9\,e\,E_x}{2\,m\omega^2 - 10\frac{e^2}{\lambda^3}} \cos 2\,\omega t,$$

$$\eta = -\frac{9\,e\,E_x}{2\,m\omega^2 - 10\frac{e^2}{\lambda^3}} \sin 2\,\omega t; \quad \zeta = -4\frac{\lambda^3}{e} E_z.$$

Da aber:

$$m\omega^2 = \frac{3\sqrt{3} - 1}{4}\frac{e^2}{r^3}; \quad \frac{1}{\lambda^3} = \frac{3\sqrt{3}}{8}\frac{1}{r^3},$$

so haben wir für $\xi$, $\eta$, $\zeta$ folgende Ausdrücke:

$$\xi = -\frac{396\sqrt{3} - 128}{3\sqrt{3} + 81} \cdot \frac{r^3}{e} E_x - \frac{36}{9\sqrt{3} + 1}\frac{r^3}{e} E_x \cos 2\,\omega t.$$

$$\eta = \frac{36}{9\sqrt{3} + 1}\frac{r^3}{e} E_x \sin 2\,\omega t; \quad \zeta = -\frac{32}{3\sqrt{3}}\frac{r^3}{e} E_z,$$

oder nach Ausrechnung:

$$\xi = -6{,}116 \cdot \frac{r^3}{e} \cdot E_x - 2{,}048\frac{r^3}{e} E_x \cos 2\,\omega t;$$

$$\eta = 2{,}048\frac{r^3}{e} E_x \sin 2\,\omega t; \quad \zeta = -6{,}157 \cdot \frac{r^3}{e} E_z.$$

Sind $\xi$, $\eta$, $\zeta$ bekannt, so gehen wir zur Berechnung des elektrischen Momentes $p$ der zweiatomigen Molekel über.

Bezeichnen wir seine Komponenten durch $p_x$, $p_y$, $p_z$, so haben wir, wie leicht ersichtlich,

$$p_x = -e\,\xi; \quad p_y = -e \cdot \eta; \quad p_z = -e \cdot \zeta.$$

Durch Einführung der Ausdrücke von $\xi$, $\eta$, $\zeta$ erhalten wir für $p_x$, $p_y$, $p_z$

$$p_x = 6{,}116 \cdot r^3 E_x + 2{,}048\, r^3 E_x \cos 2\,\omega t,$$

$$p_y = 2{,}048\, r^3 E_x \sin 2\,\omega t,$$

$$p_z = 6{,}157\, E_z r^3.$$

Da wir hier von dem nicht induzierten Moment absehen, so ist $p$ in der Richtung der Kraft $E$ orientiert.

Für $p$ erhalten wir also folgenden Ausdruck:

$$p = p_x \frac{E_x}{E} + p_y \cdot \frac{E_y}{E} + p_z \frac{E_z}{E},$$

woraus, da $E_y = 0$ ist,

$$p = 6{,}116\, r^3 \frac{E_x^2}{E} + 2{,}048\, r^3 \frac{E_x^2}{E} \cos 2\,\omega t + 6{,}157\, r^3 \frac{E_z^2}{E}.$$

Für den Mittelwert von $p$ erhalten wir, da

$$\overline{\cos 2\,\omega t} = 0,$$

$$\bar{p} = 6{,}116\, r^3 \frac{E_x^2}{E} + 6{,}157\, r^3 \frac{E_z^2}{E}$$

oder, da

$$E_x^2 = E^2 - E_z^2,$$

$$\bar{p} = 6{,}116\, r^3 E - 0{,}041\, r^3 \frac{E_z^2}{E}.$$

Ist die Temperatur so hoch, daß jede Orientierung der Molekel im elektrischen Felde als gleichwahrscheinlich anzusehen ist, so ist mit großer Annäherung:

$$\overline{E_z^2} = \tfrac{1}{3} E^2.$$

Woraus:

$$\bar{p} = 6{,}102\ r^3 E.$$

Jetzt sind wir imstande, die Dielektrizitätskonstante zu berechnen. Nach der bekannten Definitionsgleichung von $K$:

$$K = 1 + 4\,\pi\, N_0 \frac{\bar{p}}{E} \tag{ϖ}$$

erhalten wir durch Einsetzen des Ausdrucks von $\bar{p}$:

$$K = 1 + 24{,}4 \,.\, \pi \,.\, N_0 \,.\, r^3.$$

Da aber für zweiatomige Molekeln, wie $HCl$, $HBr$, für welche das hier zur Berechnung benutzte Modell mit der Erfahrung übereinstimmend gefunden ist, und für zweiatomige Molekeln wie $HF$, $H_2$, $CO$ und $N_2$ als sehr plausibel anzusehen ist, die Dielektrizitätskonstante $K$ folgenden Ausdruck hat:

$$K = 1 + 8\,\pi\, N_0 \,.\, r^3,$$

so ist der auf Grund der Definitionsgleichung erhaltene Ausdruck von $K$ nicht richtig.

Daran ist natürlich die Definitionsgleichung schuld.

Die richtige Relation zwischen $K$, $\bar{p}$ und $E$ erhalten wir durch Elimination von $r^3$ zwischen:

$$K = 1 + 8\,\pi\, N_0\, r^3 \qquad \text{und} \qquad \bar{p} = 6{,}1 \,.\, N_0\, r^3.$$

Sie lautet:

$$(\gamma) \qquad K = 1 + \frac{4\pi}{3} \cdot N_0 \frac{\bar{p}}{E} \cdot$$

Wenn wir mit $D$ die elektrostatische Induktion bezeichnen, so haben wir, da

$$D = K . E,$$

1⁰ nach ($\varpi$)

$$(\varpi') \qquad D = E + 4\pi N_0 \bar{p},$$

2⁰ nach ($\gamma$)

$$(\gamma') \qquad D = E + \frac{4\pi}{3} N_0 . \bar{p}.$$

Im Falle von $HCl$, $HBr$, $N_2$, $CO$, $H_2$ und $HF$ ist der Ausdruck ($\gamma'$) als richtig anzusehen.

Es folgt daraus, daß auf dem Boden der allgemein angenommenen Theorie der Dielektrika aus dem Bohrschen Modell der zweiatomigen Molekel der richtige Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante $K$ nicht erhalten werden kann.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Die Gesamthelligkeit des Schwarzen Strahlers beim Palladium- und Platinschmelzpunkt und ihre Verwendbarkeit für eine Lichteinheit[1]).

Von **E. Brodhun** und **Fr. Hoffmann.**

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1926.)

Mit einer für den vorliegenden Zweck besonders geeigneten Form des strahlenden Hohlraumes wurde die Gesamthelligkeit beim Palladiumschmelzpunkt zu 15,66 HK/cm², beim Platinschmelzpunkt zu 65,24 HK/cm² (mittlerer Fehler der einzelnen Meßreihe ± 0,5 Proz.) bestimmt.

§ 1. Einleitung. Die Arbeit ist in zwiefacher Absicht unternommen worden; erstens sollte für einige Temperaturen, und zwar die des Palladium- und des Platinschmelzpunktes, die Gesamthelligkeit[2]) des Schwarzen Körpers mit möglichst großer Genauigkeit bestimmt und zweitens festgestellt werden, wieweit sich der Schwarze Körper zur Darstellung einer Lichteinheit eignet, wenn die Temperatur bei den beiden genannten Schmelzpunkten nach der Drahtmethode festgelegt wird.

Zuverlässige Messungen über die Helligkeit des Schwarzen Körpers fehlen bis jetzt. Man erkennt das z. B. aus der von Henning[3]) gegebenen Zusammenstellung über die bis zur Zeit seiner Veröffentlichung gefundenen Werte. Seitdem ist nur eine Arbeit von Ives hinzugekommen, auf die später eingegangen werden wird. Dieser Mangel macht sich aber bei zahlreichen Untersuchungen, namentlich bei denjenigen über die Lichtemission der Temperaturstrahler, unangenehm fühlbar.

Das Bedürfnis nach einer besseren Lichteinheit, als die jetzt benutzten Flammennormale sind, ist anerkannt, ebenso die besondere Eignung des Schwarzen Körpers dafür, falls man seine Lichtstrahlung ausreichend konstant halten könnte. Als geeigneter Fixpunkt ist insbesondere der Platinschmelzpunkt wiederholt empfohlen worden. Die Lichtfarbe ist

---

[1]) Bei dem photometrischen Teil, namentlich den Normal- und Farbtemperatur-Bestimmungen, leistete uns Herr Reg.-Rat Dziobek wertvolle Unterstützung. Von den technischen Beamten der Reichsanstalt halfen uns bei den Einrichtungen und Messungen die Herren Schön, Barthell, Nerrlich und Zeidler.

[2]) In der Beleuchtungstechnik bezeichnet man die hier gemessene Größe, die von 1 cm² Oberfläche in senkrechter Richtung ausgestrahlte Lichtstärke, als Flächenhelle oder Leuchtdichte; wir werden für sie in dieser Arbeit auch den Ausdruck Helligkeit brauchen.

[3]) Fr. Henning, Jahrb. d. Radioakt. **16**, 1—18, 1919.

hier ungefähr gleich der einer normal (etwa mit 3,5 Watt auf 1 HK mittlere horizontale Lichtstärke) brennenden Kohlefadenlampe (Farbtemperatur etwa 1800° C gegen 1771° des Platinschmelzpunktes), ist also günstiger als die der gebräuchlichen Flammennormale (Farbtemperatur etwa 1600° bei der Hefnerlampe und etwa 1650° bei der 10-Kerzen-Pentanlampe). Freilich ist sie für die jetzigen Bedürfnisse (Farbtemperatur der Metalldrahtlampe etwa 2200°) durchaus nicht weiß genug. Man könnte aber daran denken, die Farbe beim Platinschmelzpunkt durch ein wohldefiniertes bläuliches Filter (Flüssigkeitstrog) zu verbessern. Will man zu solchen Mitteln greifen, so würde sich wohl auch die Schmelztemperatur des Palladiums (1557°) für eine Lichteinheit eignen, wenn diese Wahl besondere Vorteile bieten sollte. Die Farbe des Schwarzen Körpers beim Palladiumschmelzpunkt ist noch etwas, aber nur wenig, roter als die der Hefnerlampe, wie aus deren oben angegebener Farbtemperatur ersichtlich ist. Wir haben deshalb auch den Schwarzen Körper beim Palladiumschmelzpunkt auf seine Eignung zu einer Lichteinheit untersucht.

Man muß für eine Lichteinheit zurzeit eine Reproduzierbarkeit auf etwa ± 0,25 Proz. ihrer Lichtstärke beanspruchen, während man mit den beiden genannten Flammennormalen etwa eine Genauigkeit von ± 1 Proz. erreichen kann. Für die Beurteilung der Genauigkeit, die man mit dem Schwarzen Körper bei Verwendung der Drahtmethode zu erzielen hoffen kann, ist folgendes zu berücksichtigen:

Nach den bisherigen Daten über die Gesamthelligkeit ergibt sich die relative Helligkeitsänderung am Schwarzen Körper:

| | | |
|---|---|---|
| beim Goldschmelzpunkt . . . . | 1063° C | $\frac{dH}{H} = 1{,}26$ Proz. |
| beim Palladiumschmelzpunkt[1]) . | 1557° | $= 0{,}73$ „ |
| beim Platinschmelzpunkt[2]) . . . | 1771° | $= 0{,}59$ „ |

Nach den Erfahrungen bei den Untersuchungen von Hoffmann[2]) über die relative Helligkeit des monochromatischen Lichtes des Schwarzen Körpers beim Gold-, Palladium- und Platinschmelzpunkt wird man die Genauigkeit, mit der man die Temperatur des Platinschmelzpunktes an der Stelle des Schmelzelements mit Hilfe des Halteelements festlegen kann, auf etwa ± 0,5° zu schätzen haben, so daß die mittlere Abweichung des einzelnen Versuches auf etwa ± 0,3° angenommen werden kann. Letzterem Betrage würden also ± 0,2 Proz. der Helligkeit entsprechen. Nimmt

---

[1]) Fr. Hoffmann und W. Meissner, Ann. d. Phys. (4) **60**, 201—232, 1919.
[2]) Fr. Hoffmann, ZS. f. Phys. **27**, 285—304, 1924.

man die Abweichungen hinzu, die allein durch die photometrische Auswertung entstehen, ohne die weiteren Unsicherheiten, die z. B. infolge mangelhafter Schwärze des Hohlraumes zu erwarten sind, in Anschlag zu bringen, so ergibt sich für die mittlere Abweichung der einzelnen auf Grund einer Schmelzpunktsbestimmung ausgeführten Helligkeitsmessung eine mittlere Abweichung von etwa $\pm$ 0,3 Proz., die also als äußerste erreichbare Grenze anzusehen sein würde.

Beim Palladiumschmelzpunkt kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis. Die Änderung der Helligkeit pro Grad ist freilich etwas größer, dafür war aber nach den älteren Beobachtungen zu erwarten, daß sich die Temperatur beim Palladiumschmelzpunkt mit einer größeren Genauigkeit als beim Platinschmelzpunkt festlegen lassen würde.

§ 2. Die Öfen. Die Apparatur für die Herstellung der Schwarzen Strahlung ist bereits genau beschrieben in den Arbeiten über die relative Helligkeit des Schwarzen Körpers bei dem Gold-, Palladium- und Platinschmelzpunkt[1]. Hinzugefügt oder wiederholt sei das Folgende: Im ganzen wurden bei der vorliegenden Arbeit vier Öfen verwendet: ein Platinofen (nur für den Palladiumschmelzpunkt brauchbar), zwei Platiniridiumöfen, die von Herrn Nernst freundlichst zur Verfügung gestellt waren, und ein Iridiumofen.

Der Platinofen bestand, abweichend von der Lummer-Kurlbaumschen Anordnung, aus einem außen mit Platinfolie bekleideten einfachen zylindrischen Rohr aus Marquardtscher Masse von 350 mm Länge und 25 mm lichter Weite, in dem der ganze innere Einbau, aus einzelnen Teilen zusammengesetzt, lag, so daß sowohl die Anordnung des Thermoelements und strahlenden Hohlraumes wie auch die der vorderen Diaphragmen beliebig verändert werden konnte.

Der eine Platiniridiumofen bestand aus einem Rohr von etwa 200 mm Länge und 17 mm lichter Weite. Er konnte, hauptsächlich seiner geringen Abmessungen wegen, bei den Hauptmessungen keine Verwendung finden, tat aber bei Vorversuchen gute Dienste.

Der zweite Platiniridiumofen besaß ein Rohr von etwa 292 mm Länge und 28 mm lichter Weite. Die Temperaturverteilung im Innern war allerdings nicht so günstig wie in den Öfen der Reichsanstalt, auch zeigte die Thermokraft des Elements stärkere Änderungen, indessen konnte doch mit ihm eine Reihe von Messungen durchgeführt werden, die den übrigen als etwa gleichwertig an die Seite gestellt werden kann.

---

[1] Siehe Anmerkung 2, S. 138.



Bei dem Iridiumofen hatte das Iridiumheizrohr eine Länge von 293 mm und eine lichte Weite von 25 mm, während bei den früheren Untersuchungen[1]) die lichte Weite 40 mm betragen hatte. Der Übergang zu einer geringeren Rohrweite geschah zunächst aus Sparsamkeitsgründen, erwies sich aber in der Folge als durchaus zweckmäßig, da die Wärmeverteilung in dem engeren Rohr vorteilhafter war als in dem weiteren.

§ 3. Der strahlende Hohlraum. In diese röhrenförmigen Öfen wurde der schwarzstrahlende Hohlraum aus Röhren, Ringen, Scheiben und besonders geformten Stücken in verschiedener Weise eingebaut, bei dem Platinofen aus Marquardtscher Masse[2]), bei den übrigen Öfen aus Magnesia. Die Gestalt des strahlenden Hohlraumes wurde vielfach verändert. So wurden unter anderem die in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Formen benutzt, wobei die Wände auf der Innenseite teils weiß gelassen, teils geschwärzt wurden. Die anvisierte Rückwand wurde ebenfalls verschieden geformt: als Scheibe, die den ganzen Querschnitt ausfüllt (Fig. 2a und 2b), oder als Kappe, die nur die Lötstelle bedeckt, oder schließlich (Fig. 1b und 2c) als kleiner Hohlraum, der auf der Spitze des Halteelements so sitzt, daß er in der Mitte des größeren Hohlraumes frei schwebt. Diese letzte Anordnung hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen und ist deshalb als die endgültige Form adoptiert worden.

§ 4. Die Thermoelemente. In dem Platinofen wurden sowohl als Schmelz- wie als Halteelemente solche aus Platin-Platinrhodium benutzt. In den Platiniridiumöfen, in denen diese Elemente schnelle Änderungen erlitten, wurden solche aus zwei Platinrhodiumlegierungen (10 und 40 Proz. Rh) sowie Iridium-Iridiumruthenium-Elemente als Schmelz- und Halteelemente gebraucht. Von den im Iridiumofen benutzten Schmelzelementen wird im folgenden Abschnitt die Rede sein;

---

[1]) Siehe Anmerkung 2, S. 138.

[2]) Die Herstellung der kleinen Hohlräume ist nicht ganz einfach. Aus Marquardtscher Masse (brauchbar bis ~ 1600°) lassen sich die Körper leicht formen und nach dem Trocknen durch Feilen, Schaben und Abdrehen bearbeiten. Bei den Körpern aus Magnesia geht man dagegen von fertigen Stücken aus, wie sie z. B. von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur (Berlin) geliefert werden. Auch dieses Material läßt sich, wenn es nicht zu hoch gebrannt ist, noch gut bearbeiten, doch muß diese Bearbeitung, der geringen Druckfestigkeit wegen, wesentlich in einem Abschleifen bestehen. Man benutzt dazu vorteilhaft kleine Fräser, Schleifscheiben u. dgl., wie sie für zahnärztliche Zwecke im Handel zu haben sind, die man in schneller Rotation mit sanftem Druck an das Arbeitsstück bringt, während dieses auf der Drehbank verhältnismäßig langsam umläuft. Bei den Abmessungen ist das Schwindmaß (~ 12 Proz.) zu berücksichtigen. Natürlich muß der Hohlraumkörper stets aus dem gleichen Material bestehen wie alle übrigen im heißen Teil des Ofens befindlichen Einsätze.

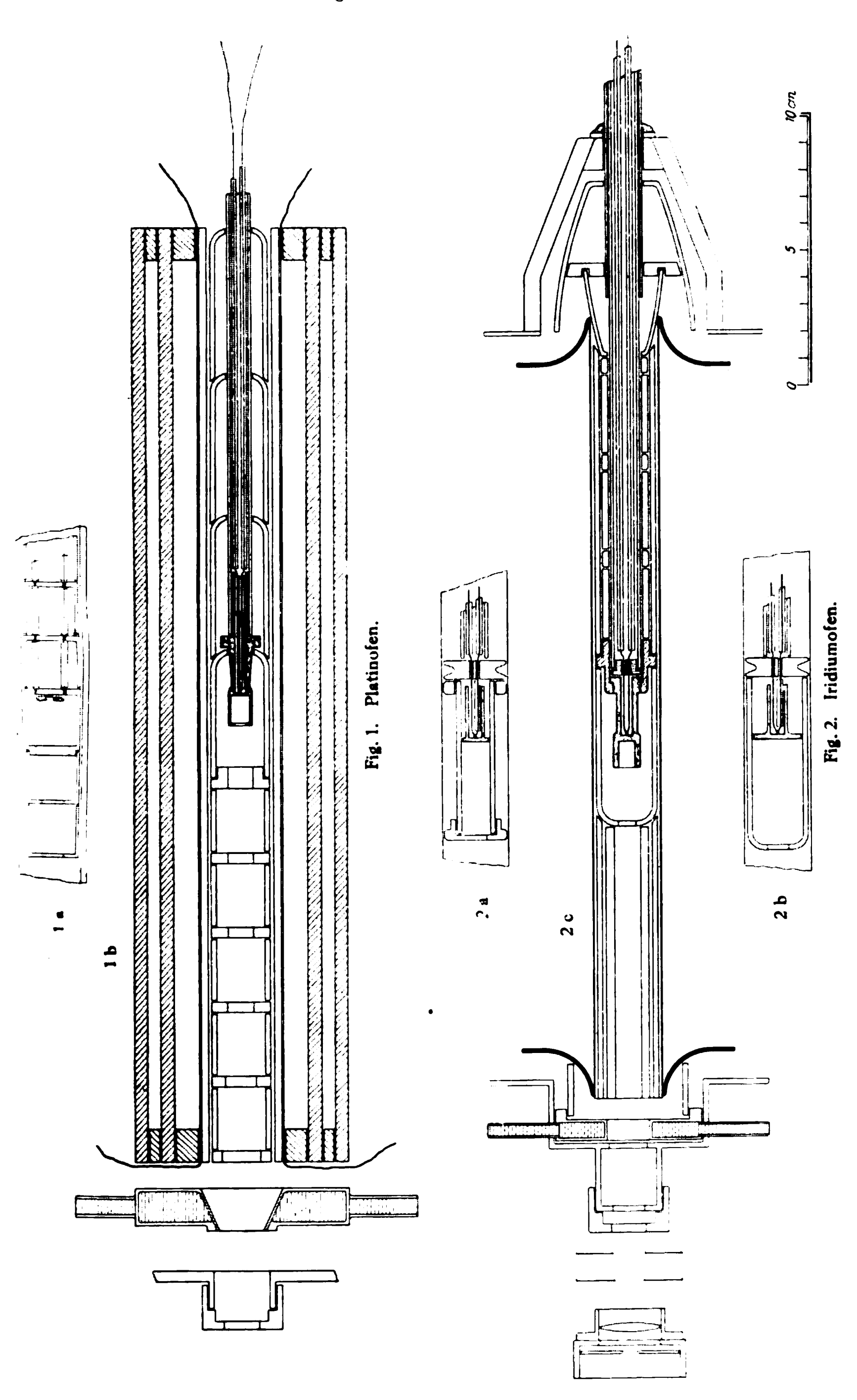



Fig. 1. Platinofen.

Fig. 2. Iridiumofen.

als Halteelement diente anfangs auf Anraten von W. C. Heraeus an Stelle des früher benutzten aus Iridium-Iridiumruthenium ein neues aus Iridium-Iridiumrhodium. Für dieses Element ergab sich aber beim Platinschmelzpunkt eine Thermokraft von nur 2,85 mV mit einem Gradienten von 1,5 $\mu$V/Grad gegen etwa 4,1 mV und 2,6 $\mu$V/Grad beim Ir-Ir Ru, also ein wesentlich kleinerer Wert als der an sich schon recht kleine des bisher gebrauchten Elements. Bei derartig kleinen Thermokräften liegt die Gefahr vor, daß geringe parasitäre Thermokräfte in der Leitung oder an den Schaltern die Messung fälschen. Es wurde deshalb versucht, aus den verschiedenen im Laufe der Zeit von Heraeus gelieferten Schenkeln aus Ir, Ir Ru, Ir Rh ein Element zusammenzusetzen, das sich günstiger verhielt. In der Tat fanden sich zwei Schenkel, die bei einem Gradienten von $\sim$ 4,5 $\mu$V/Grad beim Palladiumschmelzpunkt eine Thermokraft von nahezu der Hälfte des Platin-Platinrhodiumelements aufwiesen. Diese Schenkel wurden sorgfältig auf Homogenität untersucht, wobei eine Inhomogenitätsstelle entfernt werden mußte. Dann wurden ihre Thermokräfte gegen Kupfer bei 20° bestimmt, um den Einfluß der Temperatur der Nebenlötstellen berücksichtigen zu können. Schließlich wurden sie in ähnlicher Weise wie früher im Ofen montiert, indem wieder je ein Paar Kupfer-Konstantan-Drähte an die Nebenlötstellen angelötet wurden. Da die Schenkel etwas kürzer als früher waren, wurde zur wirksameren Kühlung in die Wasserspülung an der dem Ofen zugekehrten Seite ein zylindrischer Kupferblock mit zwei Bohrungen für die isolierten Schenkel des Thermoelements eingelegt. Das eingebaute Element zeigte

| | die Thermokraft | den Gradienten |
|---|---|---|
| bei 20° . . . . . . . . . . . | $E =$ 0 mV | $e = \frac{dE}{dt} =$ 4,3 $\mu$V/Grad |
| 1063° (Au-Schmelzp.) . . . . | 6,41 „ | 5,3 „ |
| 1557 (Pd- „ ) . . . . | 8,60 „ | 4,7 „ |
| 1771 (Pt- „ ) . . . . | 9,54 „ | 4,3 „ |

Aus welchen Metallen das Element besteht, ist noch nicht ermittelt. Gegen Kupfer ist bei 20° die Thermokraft des einen Schenkels + 3,0, die des anderen — 1,1 $\mu$V/Grad, während nach Literaturangaben die des reinen Iridiums + 1,1 $\mu$V/Grad betragen soll. Beide Schenkel sind demnach Legierungen, deren Thermokraft in entgegengesetztem Sinne von der des reinen Iridiums abweicht. Wir bezeichnen das Element als Iridiumruthenium-Iridiumrhodium. Möglichenfalls ist aber der die Thermokraft bestimmende Bestandteil, wie Heraeus selbst andeutete, ein ganz anderes Metall. Ein Teil der Elemente ist zurzeit bei W. C. Heraeus in Hanau zur Untersuchung.

Die angegebenen Werte für die Thermokräfte sind nur als angenäherte zu betrachten, da sie von der Anordnung des Elements im Ofen abhängen und auch zeitliche Änderungen erleiden. Um die durch Verlagerungen zu befürchtenden Fehler so klein wie möglich zu machen, ist das Element unverrückbar fest im Ofen montiert. Tatsächlich bleibt auch bei dem eingebauten Element nur noch ein langsamer stetiger Gang der Thermokraft übrig, dessen Einfluß auf die Messung durch die Beobachtungsmethode ganz eliminiert werden kann.

§ 5. Schmelzpunktsbestimmung. Die Temperatur des Schmelzpunktes wurde an der Thermokraft des Halteelements nach der sogenannten „Drahtmethode“ festgelegt, wobei der Schmelzdraht sich zwischen den Schenkeln eines zweiten von vorn eingeführten „Schmelzelements“ befand. Gemäß der in der angeführten Arbeit von Hoffmann genau geschilderten Weise wurde der Beginn des Schmelzens, der sich bei Aufzeichnung der Differenz der einzeln gemessenen Thermokräfte des Halte- und des Schmelzelements als Funktion der Zeit infolge der Gangverzögerung an dem letzteren Element durch einen scharfen Knick in der Kurve bemerkbar macht, als maßgebend für den Schmelzpunkt angesehen.

Beim Platinschmelzpunkt, bei dem zuerst auch als Schmelzelement eines aus Iridium-Iridiumruthenium benutzt wurde, waren anfänglich die erhaltenen Kurvenbilder nicht immer so klar, wie es für eine genaue Festlegung des Schmelzpunktes erforderlich ist. Bisweilen war vor dem Durchschmelzen überhaupt keine Gangverzögerung am Schmelzelement zu beobachten, noch öfter wurde der Gang sichtlich unruhig, oder es trat sogar eine Gangbeschleunigung auf, die vom thermischen Standpunkt aus ganz unverständlich ist. Als an Stelle der Iridium-Iridiumruthenium-Elemente solche aus Pt 90, Rh 10 — Pt 60, Rh 40 eingeführt wurden, verschwanden alle diese Schwierigkeiten vollständig: wie beim Au- und Pd-Schmelzpunkt traten die durch Wärmeabsorption beim Schmelzen bedingten Unstetigkeiten in den Differenzkurven im richtigen Sinne scharf hervor, so daß nunmehr der Platinschmelzpunkt in derselben Weise und mit der gleichen Genauigkeit thermoelektrisch festgelegt werden konnte wie die beiden anderen Schmelzpunkte. Man darf daraus wohl schließen, daß mit den iridiumhaltigen Schenkeln das schmelzende Platin Legierungen bildet, die am Schmelzdraht starke thermoelektrische Inhomogenitäten und infolge der dort auftretenden Wärmetönungen parasitäre Thermokräfte hervorrufen.

Von den benutzten Schmelzmetallen ist Palladium demselben Drahtvorrat entnommen, der bei den früheren Arbeiten verwendet wurde. Für

Platin ist bei den Hauptbeobachtungen ein Draht von 0,6 mm Durchmesser benutzt, der als „physikalisch rein“ von Heraeus bezogen, in der Reichsanstalt elektrisch untersucht wurde. Dabei ergab sich für das Verhältnis der elektrischen Widerstände bei 100 und 0° $R_{100}/R_0 = 1{,}3897$. Da dieser Wert größer als 1,388[1]) ist, so folgt daraus, daß der Draht für die Benutzung in Widerstandsthermometern als rein anzusehen ist. Unmittelbare Schmelzpunktsvergleichungen an Platindrähten verschiedener Bezugszeiten und Stärken ergaben, solange die Durchmesser nicht kleiner waren als 0,4 mm, keine Unterschiede im Schmelzpunkt.

Zu der Frage, ob die Iridiumdämpfe im Ofen den Schmelzdraht angreifen und den Schmelzpunkt verändern, ist zu bemerken, daß beim Pd eine solche Beeinflussung sicher nicht besteht, da die verschiedenen Öfen (Platin, Platin-Iridium, Iridium) die gleichen Lichtstärkenwerte beim Pd-Schmelzpunkt ergeben haben. Beim Pt-Draht findet eine Beeinflussung statt, denn ein Draht, der sich eine Zeitlang im Iridiumofen nahe der Temperatur des Platinschmelzpunktes befunden hatte, zeigte, mit einem nicht so behandelten Stück Pt-Draht zusammengeschmolzen, deutlich thermoelektrische Wirkung, die im Sinne einer Verunreinigung durch Ir lag. Außerdem schmolzen 0,3 mm dicke Pt-Drähte im Iridiumofen bei einer erheblich über der des Pt-Schmelzpunktes liegenden Temperatur noch nicht durch.

Da sich aber andererseits auch bei unseren zahlreichen Versuchen wie bei den früheren[2]) gezeigt hat, daß Drähte verschiedener Dicke (von 0,4 bis 0,6 mm) nach der vorher beschriebenen Methode denselben Schmelzpunkt ergeben, und auch ein mehr oder weniger langes Verweilen des Pt-Drahtes im Iridiumofen daran nichts ändert, so darf man wohl sicher sein, stets eine von Iridiumdampf unbeeinflußte Schmelztemperatur erhalten zu haben.

Die Erklärung dafür, warum bei der hier benutzten Methode der Platinschmelzpunkt durch den Iridiumdampf nicht beeinflußt wird, ist wohl darin zu suchen, daß in diesem Fall die Wärmetönung ganz überwiegend bestimmt wird durch den Kern, der bei dickeren Drähten offenbar als reines Platin erhalten bleibt.

§ 6. Photometrische Anordnung. Vor dem Schwarzen Körper *S* (Fig. 3) in Richtung seines Heizrohres ist die Photometerbank *B* aufgestellt, auf deren einem Wagen sich ein Universalphotometer[3]) *P* mit Sektoreinstellung

[1]) Vgl. z. B. Wärmetabellen d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 1919, S. 7.
[2]) Fr. Hoffmann, ZS. f. Phys. **27**, 297, 1924.
[3]) E. Brodhun, ZS. f. Instrkd. **27**, 8, 1907.

und rotierenden Prismen befindet. Das Licht aus dem Schwarzen Körper fällt auf den in dem Tubus *T* befindlichen Photometerschirm. Als Meßlampe *M*, die am Photometer fest angebracht ist, dient eine kleine Metallfadenlampe, die genau auf die Farbe des zu messenden Lichtes eingestellt ist und deren Stromstärke durch einen Kompensationsapparat konstant gehalten wird. Bei *D* befindet sich das Meßdiaphragma, welches durch die Kühlblenden *K* vor der Strahlung des Schwarzen Körpers geschützt wird. Zwischen Photometer und Meßblende stehen die üblichen Photometerblenden zur Abhaltung fremden Lichtes. Der Beobachter befindet sich bei *O*.

Der Photometerschirm wird in dem Okulardeckel des Beobachtungsrohres *R* abgebildet, und zwar etwa in doppelter Größe, so daß, da die

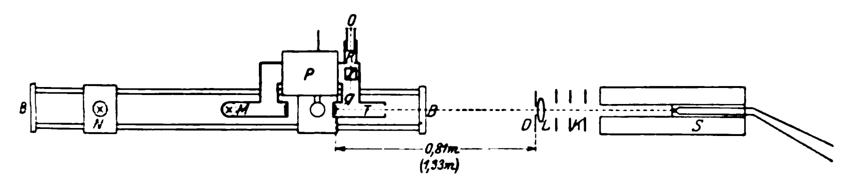



Fig. 3. Optische Meßanordnung.

Öffnung des Okulardeckels etwa 4 mm Durchmesser besitzt, nur Strahlen von einem mittleren, etwa 2 mm im Durchmesser betragenden Stück des Photometerschirmes ins Auge gelangen. Nur dieses kleine Stück muß also von der Rückwand des Schwarzen Hohlraumes gleichmäßig beleuchtet werden. Man braucht daher, wenn ohne Linse zwischen Photometer und Schwarzem Körper beobachtet wird, die Blendenöffnungen in diesem und die Hinterwand des Hohlraumes nur wenig größer als die Meßblendenöffnung zu machen.

Diese Beobachtungsmethode wurde aber nur im Anfang der Versuche angewandt; später wurde an der dem Schwarzen Körper zugewandten Seite der Meßblende eine Linse *L* angebracht, die die Hinterwand des Hohlraumes nahezu scharf auf dem Photometerschirm abbildete. Da der Abstand zwischen dem Photometerschirm und der Meßblende stets mindestens dreimal so groß war wie der zwischen dieser und der Hohlraumhinterwand, so betrug das photometrierte Stück der Hohlraumhinterwand stets weniger als 1 mm². Diese Anordnung hat den Nachteil, daß die Durchlässigkeit der Linse bekannt sein muß, aber den Vorteil, daß die Rückwand und die Öffnung des Hohlraumes nur sehr klein zu sein brauchen.

Bei $N$ befindet sich auf einem zweiten Photometerwagen eine Normallampe, deren Stromstärke mit einem zweiten Kompensationsapparat konstant gehalten wird. Man kann daher sofort nach erfolgter Photometrierung des Schwarzen Körpers die Meßlampe des Photometers, welches man dazu um 180° dreht, auswerten. Häufig wurde es aber vorgezogen, das Universalphotometer mit Kompensationsapparat zur Bestimmung der Photometerkonstante nach dem photometrischen Laboratorium zu tragen.

Über den Einfluß der verschiedenen auftretenden Farben ist folgendes zu sagen. Die Auswertung der Photometerlampe bei ihren beiden Farben (Pt- und Pd-Schmelzpunkt) geschah durch einige der besten Normale des photometrischen Laboratoriums, die sorgfältig an die Hefnerlampe angeschlossen waren und dauernd kontrolliert wurden. Ihre Farbe liegt zwischen der des Pd- und des Pt-Schmelzpunktes, näher der ersteren. Bei der Auswertung der Photometerlampe wurde also stets mit einem Farbunterschied der Photometerfelder gearbeitet, der aber so gering war, daß die Genauigkeit dadurch nicht litt, zumal die Einstellungen stets von demselben sehr geübten Beobachter ausgeführt wurden. Die Möglichkeit, daß dabei Fehler durch die besondere Farbauffassung des Beobachters entstehen könnten, war dadurch ausgeschlossen, daß ein Beobachter gewählt war, dessen heterochromatische Einstellungen mit den von zahlreichen Beobachtern gewonnenen Mittelwerten ungefähr übereinstimmten. Diese Auffassung wurde auch für die hier in Betracht kommenden Farbenunterschiede durch besondere Messungen, die im photometrischen Laboratorium mit Hinzunehmen anderer Beobachter angestellt wurden, bestätigt.

Die Photometerlampe ändert sich natürlich mit der Zeit etwas. Die bei der Auswertung für die Photometerkonstante erhaltenen Ergebnisse wurden als Funktion der Brennzeit graphisch eingetragen. Aus der so entstehenden Kurve wurde dann der zu jeder photometrischen Beobachtungsreihe am Schwarzen Körper gehörige Wert der Photometerkonstante abgelesen.

Die Justierung des Schwarzen Körpers zum Photometer wurde vor jeder Beobachtungsreihe kontrolliert, indem man nach Entfernung des Photometers an die Stelle des Photometerschirmes eine Blende mit sehr kleiner Öffnung brachte und durch sie hindurchblickend sich überzeugte, daß der Hohlraum richtig lag und kein Licht durch Diaphragmen abgeblendet wurde. Dies war nötig, weil bei den hohen Temperaturen im Schwarzen Körper bisweilen Verlagerungen auftraten.

Die benutzten Meßblenden mit kreisförmiger Öffnung bestanden aus Messing. Ihr Durchmesser wurde im präzisions-mechanischen und im

optischen Laboratorium sorgfältig bestimmt. Die hauptsächlich benutzte Blende (*Bl* 6) hatte einen Öffnungsdurchmesser von 5,15 mm. Es wurde aber bei jeder Meßreihe noch mindestens eine zweite Blende hinzugenommen. Durch ein an der Meßblende angebrachtes Thermoelement (aus Kupfer und Konstantan) überzeugte man sich, daß die Erwärmung der Blende durch Strahlung vom Ofen her keine Korrektion ihrer Öffnungsgröße nötig machte.

Für die Abbildung des Hohlraumhintergrundes auf dem Photometerschirm wurden abwechselnd 2 Bikonvexlinsen von etwa 20 cm Brennweite benutzt. Die Durchlässigkeit wurde sowohl am Schwarzen Körper (durch Beobachtung mit und ohne Linse an einem geeigneten Hohlraum) sowie mit Hilfe einer besonderen Anordnung bestimmt. Sie ergab sich für die meist benutzte Linse 1 zu $D = 0{,}915$ mit einer geschätzten Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,2 Proz.

Bezeichnet $S$ die am Photometer eingestellte Sektorgröße, $C$ die Konstante des Photometers, d. h. die 1° Sektoröffnung entsprechende Beleuchtungsstärke in Lux auf dem dem Schwarzen Körper zugewandten Photometerschirm, $r$ den Abstand zwischen dem Photometerschirm und der Meßblende in Metern, $F$ die Öffnung der Meßblende in Quadratzentimetern, so ist die Leuchtdichte (Flächenhelle) des Schwarzen Körpers:

$$H = \frac{r^2 \cdot S \cdot C}{F \cdot D} \text{ HK/cm}^2.$$

§ 7. **Die Messungen.** Vor den photometrischen Beobachtungen führte man jedesmal — nach Fortnahme der Meßblende und der Kühlblenden — eine oder mehrere Schmelzpunktsbestimmungen aus. Nachdem bei dem hieraus sich durch Schätzung ergebenden Thermokraftwert des Halteelements für den Beginn des Schmelzens Temperaturgleichgewicht des Ofens erreicht war, wurden mehrere photometrische Reihen mit verschiedenen Blenden genommen. Der aus ihnen errechnete Wert der Lichtstärke des Schwarzen Körpers erfuhr gewöhnlich noch eine kleine Korrektur durch die nachträgliche, genauere Ermittlung des dem Schmelzbeginn entsprechenden Wertes der Thermokraft des Halteelements (vgl. Tabelle 2).

Anfangs wurde mit einfachen größeren Hohlräumen verschiedener Gestalt, wie z. B. in Fig. 1a und 2a und b, gearbeitet. Die Übereinstimmung der mit demselben Hohlraum erhaltenen Werte war aber unbefriedigend. Dabei ließ sich nicht feststellen, daß mit einer Form des Hohlraums durchweg höhere oder niedrige Werte erhalten wurden als mit der anderen.

Es muß daher angenommen werden, daß der Temperaturausgleich der reflektierenden Wände ungenügend war, und zwar so, daß das an der Hinterwand reflektierte Licht in unkontrollierbarer Weise von dem Betrag abweicht, der bei völlig gleich temperiertem Hohlraum reflektiert worden wäre. Die Erwartung, daß geschwärzte Hohlräume sich günstiger verhalten würden, erfüllte sich nicht. Der Grund liegt offenbar darin, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturen das Emissionsvermögen des geschwärzten Materials gar nicht oder sehr wenig von dem des ungeschwärzten abweicht. Diese Auffassung wurde durch besondere Versuche bestätigt, z. B. an einem Kohleofen mit einem eingeschobenen Kohlepfropfen, in den Stücke geschwärzter und ungeschwärzter Magnesia und Marquardtscher Masse eingesetzt waren. Bei den höheren Temperaturen (über 1400°) zeigten die eingesetzten Stücke nach dem Augenschein alle das gleiche Emissionsvermögen, während die umgebende Kohle deutlich ein höheres Emissionsvermögen aufwies. Es wurde deshalb für die Folge von der Schwärzung abgesehen, zumal sie anderweitig bisweilen einen ungünstigen Einfluß auszuüben schien, ob durch Beeinflussung des Schmelzdrahtes oder durch Entwicklung von Dämpfen oder anderes, ist nicht aufgeklärt.

Befriedigende Werte wurden erst erhalten, als man zu dem in Fig. 1b und 2c abgebildeten kleinen Hohlraum in einem größeren überging. Wie günstig diese Anordnung ist, lehrte schon der Augenschein, denn nachdem der Ofen eine Weile auf konstanter Temperatur gehalten war, konnte man den kleinen Hohlraum in dem großen durchaus nicht mehr wahrnehmen, und erst bei Hineintauchen eines kalten Magnesiastabes traten die Umrisse wieder hervor, um nach Herausziehen des Stabes in wenigen Sekunden wieder zu verschwinden.

§ 8. Ergebnisse. Die endgültigen Werte, die also sämtlich mit dem kleinen Hohlraum in einem größeren erhalten wurden, sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Tabellen 2 und 3 geben als Beispiele noch die Einzelwerte der Gruppe 3 und der Meßreihe 4 aus dieser Gruppe.

Als Helligkeitswerte des Schwarzen Körpers haben sich also ergeben:

beim Palladiumschmelzpunkt . . . . . $H = 15{,}66$ HK/cm²
beim Platinschmelzpunkt . . . . . . . . $H = 65{,}24$ HK/cm².

Als weiteres Ergebnis kann wohl festgestellt werden, daß auf dem beschriebenen Wege sowohl bei der Temperatur des Pd-Schmelzpunktes wie bei der des Pt-Schmelzpunktes sich eine Lichtstärke reproduzierbar mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,5 Proz. ihres Wertes festlegen läßt, also

Tabelle 1. Helligkeit $H$ des Schwarzen Körpers.

| Gruppe | Gemessen am | Meßreihen | $H$ in HK/cm² | Mittlerer Fehler der einzelnen Meßreihe |
|---|---|---|---|---|
| | I. beim Palladiumschmelzpunkt | | | |
| 1 | Iridiumofen | 14 | 15,66 | ± 0,6 Proz. |
| 2 | Platiniridiumofen | 11 | 15,57 | 0,5 " |
| 3 | Platinofen | 10 | 15,65 | 0,4 " |
| 4 | Iridiumofen | 22 | 15,71 | 0,4 " |
| 5 | Platinofen | 10 | 15,69 | 0,5 " |
| | | Mittel: | 15,66 | |
| | II. beim Platinschmelzpunkt | | | |
| | Iridiumofen | 22 | 65,24 | ± 0,5 Proz. |

Tabelle 2. Palladiumschmelzpunkt.

Gruppe 3. Platinofen mit kleinem Hohlraum (Fig. 1b).

| Meßreihe Nr. | Datum Februar 1925 | Halteelement Thermokraft $E$ bei d. Schmp. | Halteelement Thermokraft $E$ bei d. opt. Beob. | Temp. Korrekt. °C | $S$ beobachtet | $r$ in m | $S r^2 C$ unkorrig. | $S r^2 C$ korrig. | Helligkeit $H$ in HK/cm² | Abw. vom Mittel Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18. | 160 22 | 160 26 | — 0,3 | 102,70 | 0,8127 | 2,9861 | 2,9795 | 15,63 | — 0,13 |
| 2 | 19. | 21 | 26 | — 0,4 | 3,63 | 8128 | 3,0123 | 3,0034 | 76 | + 0,70 |
| 3 | 19. | 19 | 21 | — 0,2 | 3,12 | 8123 | 2,9938 | 2,9894 | 68 | + 0,19 |
| 4 | 20. | 20 | 25 | — 0,4 | 3,46 | 8130 | 3,0089 | 3,0000 | 74 | + 0,58 |
| 5 | 20. | 20 | 22 | — 0,2 | 3,06 | 8128 | 2,9958 | 2,9914 | 69 | + 0,26 |
| 6 | 23. | 20 | 20 | 0 | 2,48 | 8129 | 2,9797 | 2,9797 | 63 | — 0,13 |
| 7 | 23. | 18 | 21 | — 0,3 | 2,18 | 8128 | 2,9702 | 2,9636 | 55 | — 0,64 |
| 8 | 24. | 22 | 20 | + 0,2 | 2,25 | 8131 | 2,9744 | 2,9788 | 63 | — 0,13 |
| 9 | 24. | 21 | 23 | — 0,2 | 2,35 | 8131 | 2,9773 | 2,9729 | 60 | — 0,32 |
| 10 | 24. | 21 | 23 | — 0,2 | 2,31 | 8134 | 2,9784 | 2,9740 | 60 | — 0,32 |
| | | Gradient $\frac{dE}{dt} = 11{,}9 \frac{\mu V}{\text{Grad}}$ | | 1° = 0,74 Proz. | | | | 15,65 ± 0,42 Proz. mittlerer Fehler einer Meßreihe. | | |

$E$ = Thermokraft in $\mu$V.

$S$ = Sektoreinstellung am Universalphotometer in Graden.

$r$ = Abstand des Photometerschirmes von der Blende in Metern.

$C$ = 0,044 00 = „Photometerkonstante" in Lux/Sektorgrad.

Alle $S$-Werte sind reduziert auf Blende 6 und Linse 1.

$F_{Bl\,6} = (0{,}515)^2 \frac{\pi}{4} = 0{,}208\,31$ = Blendenöffnung in Quadratzentimetern.

$D_{L\,1} = 0{,}915$ = Durchlässigkeit der Linse 1.

Jeder Wert für „$S$ beobachtet" ist das Mittel aus vier bis fünf Beobachtungssätzen nach dem Muster der Tabelle 3.

**Tabelle 3. Palladiumschmelzpunkt.**
**Meßreihe 4 der Gruppe 3. Platinofen mit kleinem Hohlraum (Fig. 1b).**

| Thermokraft des Halteelements | Universal-photometer | Satz | Blende | Linse | Sektor $S$ beob-achtet | Sektor $S$ reduz. auf $Bl\,6, L\,1$ | Verhältnis der Blenden-öffnungen | Verhältnis der Durchlässig-keiten |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Einstellung bei der optischen Beobachtung 16025 $\mu$V<br>Schmelzpunkt 16020 $\mu$V<br>Korr.: — 5/11,9 = — 0,4° | Photometer-konstante $C = 0{,}04400$ Lux/Grad<br>Abstand $r = 0{,}8130$ m | 1. | 6 | 1 | 102,91<br>99 | 102,95 | $\frac{Bl\,6}{Bl\,5} = 1{,}56$ | $\frac{L\,1}{L\,8} = 1{,}012$ |
| | | | | | 102,95 | | | |
| | | 2. | 6 | 8 | 102,13<br>19 | 103,39 | | |
| | | | | | 102,16 | | | |
| | | 3. | 6 | 1 | 103,65<br>48 | 103,57 | Jeder Wert für „$S$ beobachtet" ist das Mittel aus 10 Einzeleinstellungen. | |
| | | | | | 103,57 | | | |
| | | 4. | 5 | 1 | 66,49<br>52 | 103,76 | | |
| | | | | | 66,51 | | | |
| | | 5. | 6 | 1 | 103,64<br>60 | 103,62 | | |
| | | | | | 103,62 | | | |
| | | | | | Mittel: | 103,46 | | |

mit einer Genauigkeit, die allerdings das gesteckte Ziel (0,25 Proz.) nicht erreicht, jedoch die durch Flammennormale erreichbare Genauigkeit übertrifft. Die Reproduzierbarkeit scheint erwiesen einmal dadurch, daß beim Pd-Schmelzpunkt drei Öfen innerhalb der Genauigkeitsgrenze übereinstimmende Werte ergaben, und zweitens durch die erwähnte Beobachtung, daß auch sehr abweichend gestaltete Formen des Hohlraumes keine einseitig abweichenden Werte, sondern nur eine größere Streuung ergaben. In dieser Beziehung sei noch das Ergebnis einer besonders gut innerlich übereinstimmenden Reihe beim Pd-Schmelzpunkt mitgeteilt, das im Platinofen mit größerem, geschwärztem Hohlraum und vor der Rückwand liegendem Halteelement mit Locke (Fig. 1a) erhalten wurde. Es wurde als Mittel aus 14 Meßreihen gefunden:

$H = 15{,}70\ \mathrm{HK/cm^2}$ (mittl. Fehler einer Beobachtung $\pm$ 0,6 Proz.)

Es ist ferner zu beachten, daß die Methode noch verbesserungsfähig ist, wohl nicht in bezug auf die Art der Schmelzpunktsbestimmung, aber in bezug auf die Materialien des Schwarzen Strahlers. Durch das Schwinden, Weichwerden, Zerspringen der angewandten keramischen Materialien entstanden dauernd Schwierigkeiten. Es wird sich wahr-

scheinlich ein Material finden lassen, das sich günstiger verhält. Möglichenfalls läßt sich auch ein geeigneter Stoff mit höherem Emissionsvermögen finden. Ferner ist zu erwarten, daß sich an Stelle des Iridiums mit Vorteil ein anderes Metall (Wolfram etwa) für das Heizrohr benutzen läßt. Versuche in dieser Beziehung sind im Gange.

§ 9. Vergleich der Ergebnisse mit den Messungen anderer Beobachter. Unmittelbar beim Platinschmelzpunkt ist die Gesamthelligkeit gemessen worden von Nernst[1]) und von Ives. Nernst hatte nach einem Vorversuch im Jahre 1903, dessen Ergebnis er selbst später verwirft, im Jahre 1906 folgende Methode benutzt: Ein Glühstift aus Elektrolytmasse, dessen Leuchtdichte in Abhängigkeit von der Stromstärke bestimmt war, wurde vor dem Ofen bei verschiedenen Temperaturen, darunter solchen nahe dem Pt-Schmelzpunkt, zum Verschwinden gebracht und die dazu erforderliche Stromstärke jedesmal gemessen. Gleichzeitig wurde die spektrale Helligkeit des Ofens im Gelb ($D_1$) mit demselben Wannerschen Pyrometer bestimmt, mit dem zuvor Nernst und Wartenberg den Platinschmelzpunkt festgelegt hatten. So ergab sich die Helligkeit bei diesem Fixpunkt unabhängig von jeder Annahme über die Temperaturskale zu 63,4 HK/cm². Dieser Wert ist um etwa 3 Proz. tiefer als der unserige. Die zugehörige Platinschmelztemperatur war 1764° C (bezogen auf $t_{Au} = 1063^0$, $c_2 = 1{,}43$), d. h. 7° tiefer als der von Hoffmann gefundene. Da beim Platinschmelzpunkt die Änderung der Helligkeit 0,59 Proz. für ein Grad ist, so entspricht der 7° tieferen Temperatur eine um 4,1 Proz. geringere Helligkeit; d. h. monochromatische und Gesamthelligkeit des Strahlers sind um etwa den gleichen Betrag kleiner gefunden worden.

Die Methode, nach der Ives[2]) arbeitete, war, wenn wir ältere vorläufige Versuche unberücksichtigt lassen, folgende: zylindrische Körper aus reinem Platinblech wurden elektrisch bis zum Durchschmelzen erhitzt, und es wurde die Strahlung des Innern, die durch eine der Zylinderachse parallele schlitzförmige Öffnung nach außen treten konnte, photometriert, bis das Durchschmelzen eintrat. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen konnte nach der Ansicht von Ives die Strahlung als schwarz angesehen werden. Es ergab sich so beim Platinschmelzpunkt eine Helligkeit von 55,4 cdl/cm², ein Wert, der unter Anwendung des Umrechnungsfaktors 1,11 in der deutschen Einheit 61,5 HK/cm² ist. Dieser Wert ist um etwa 6 Proz.

[1]) W. Nernst, Phys. ZS. 4, 733—734, 1903; 7, 380—383, 1906.
[2]) H. E. Ives, Journ. Frankl. Inst. 197, 147—182, 359—400, 1924.

niedriger als der von uns gemessene. Worauf dies zurückzuführen ist, muß dahingestellt bleiben; möglicherweise ist es in der Verschiedenheit der Methode begründet. Nach den Vergleichungen von Kohlefadenlampen aus dem Bureau of Standards mit den Normalen der Reichsanstalt im Jahre 1924[1]), wobei sich bis auf etwa 1 Proz. das Verhältnis zwischen der amerikanischen und der deutschen Lichteinheit zu 1,11 ergab, ist es nicht wahrscheinlich, daß die Unsicherheit des benutzten Umrechnungsfaktors (1,11) einen wesentlichen Anteil an dem Unterschied zwischen unserem und dem Ivesschen Wert hat, da Ives seine Messungen auf Kohlefaden-Normallampen aus dem Bureau of Standards bezogen hat.

Außer direkten Beobachtungen beim Platinschmelzpunkt liegen aus neuerer Zeit noch Messungen der Gesamthelligkeit des Schwarzen Körpers in verschieden weiten Temperaturbereichen vor, die zur Aufstellung von Formeln für den funktionalen Zusammenhang zwischen Temperatur und Helligkeit benutzt sind. Beschränken wir uns auf die Messungen, die bis zum Platinschmelzpunkt selbst reichen, also nicht extrapoliert sind, so sind die von Ives und Kingsbury 1916[2]) und von Hyde, Forsythe und Cady 1919[3]) zu nennen. Die ersteren haben ihre Ergebnisse nur sehr unvollkommen in einer graphischen Darstellung wiedergegeben, Hyde, Cady und Forsythe haben für die Abhängigkeit der Gesamthelligkeit in cdl/cm² von der Temperatur eine Formel aufgestellt, aus der sich unter Berücksichtigung der Skalendifferenz ergibt

| | $t$ | $T$ | | |
|---|---|---|---|---|
| beim Pd-Schmelzp. | 1557° C | 1830,1° K | 13,82 cdl/cm² | = 15,34 HK/cm² |
| „ Pt- „ | 1771 | 2044,1 | 56,94 | = 62,82 |

Diese beiden Werte liegen um 2 und 4 Proz. niedriger als unsere.

§ 10. Berechnung des mechanischen Lichtäquivalents. Nach dem Wienschen Energieverteilungsgesetz ist, wenn $E_\lambda\, d\,\omega$ den von einer 1 cm² großen Fläche in einen kleinen räumlichen Winkel $d\omega$ senkrecht ausgesandten unpolarisierten schwarzen Energiestrom von der in Zentimetern gemessenen Wellenlänge $\lambda$ bedeutet

$$E_\lambda = 2\,c_1\,\lambda^{-5}\,e^{-\frac{c_2}{\lambda T}},$$

worin

$$c_1 = 5{,}886\,.\,10^{-13}\ \text{Watt cm}^2,$$
$$c_2 = 1{,}43\ \text{cm Grad}$$

---

[1]) Tätigkeitsber. d. Phys.-Techn. Reichsanst. für 1924. ZS. f. Instrkd. **45**, 233, 1925.

[2]) H. E. Ives und Kingsbury, Phys. Rev. **8**, 177—190, 1916.

[3]) Hyde, Cady und Forsythe, Phys. Rev. **18**, 45, 1919.

ist. Für das sogenannte mechanische Lichtäquivalent (für Licht größter Augenempfindlichkeit) $P$, gemessen in Watt/Lumen, gilt dann:

$$P = \frac{\int\limits_0^\infty E_\lambda \varphi_\lambda \, d\lambda}{H},$$

worin $\varphi_\lambda$ für ein Spektrum konstanter Energie die relative Augenempfindlichkeit bedeutet, wenn man diese für die Wellenlänge größter Empfindlichkeit gleich 1 setzt, und $H$ die Leuchtdichte ist.

Man erhält dann die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Werte:

| | $\int\limits_0^\infty E_\lambda \varphi_\lambda \, d\lambda$ | $H$ | $P$ in Watt/Lm | $P$ Mittel |
|---|---|---|---|---|
| Pd 1557° . . | $2{,}2911 \cdot 10^{-4}$ | 15,66 | $1{,}463 \cdot 10^{-3}$ | $1{,}449 \cdot 10^{-3}$ |
| Pt 1771° . . | $9{,}3610 \cdot 10^{-4}$ | 65,24 | $1{,}435 \cdot 10^{-3}$ | |
| Pt Pd . . . | 4,086 (berechnet) | 4,166 (gemessen) | | |

Hierin sind die Integrale durch Summation von 10 zu 10 m$\mu$ ausgewertet worden. Für die Augenempfindlichkeit $\varphi_\lambda$ sind die von der Illuminating Engineering Society [1]) adoptierten Werte angenommen worden, die aus den Messungen zahlreicher Beobachter gemittelt worden sind.

Das Ergebnis zeigt, daß das gemessene Verhältnis der Helligkeiten bei den beiden Fixpunkten um etwa 2 Proz. größer ist als das berechnete. Das Lichtäquivalent ergibt sich im Mittel zu 0,001 45 Watt/Lm. Zum Vergleich seien einige von anderen für diese Größe erhaltene Werte mitgeteilt. Hyde, Forsythe und Cady finden 1919 [2]) auf ähnlicher Rechengrundlage ($\sigma = 5{,}70 \cdot 10^{-5}$, $c_2 = 1{,}435$) $P = 0{,}001\,50$ und Ives 1924 $P = 0{,}001\,61$ Watt/cdl-Lm, Werte, die auf unsere Konstanten und die deutsche Lichteinheit umgerechnet 0,001 43 und 0,001 53 Watt/Lm ergeben. Meyer [3]) berechnet $P = 0{,}0016$. Henning [4]) $P = 0{,}00156$.

§ 11. **Zusammenfassung.** Es sind Messungen der Gesamthelligkeit des Schwarzen Strahlers beim Pd- und beim Pt-Schmelzpunkt beschrieben. Die Ergebnisse sind:

1. Es wurde eine Form für den strahlenden Hohlraum herausgebildet, bei der die Übereinstimmung der gefundenen Lichtstärken be-

[1]) Nutting, Journ. Opt. Soc. **4**, 58, 1920.

[2]) Hyde, Cady und Forsythe, Phys. Rev. **18**, 45, 1919.

[3]) A. R. Meyer, Wiss. Grundl. d. Lichterzeugung. S.-A. aus Bloch, Leuchttechnik 1921, S. 44.

[4]) Fr. Henning, Jahrb. d. Radioakt. **16**, 14, 1919.

sonders gut war. Sie besteht aus einem kleinen Hohlraum, der so angeordnet ist, daß er in der Mitte eines größeren, schon sehr gleichmäßig glühenden frei schwebt. Der mittlere Fehler der einzelnen Meßreihe betrug ± 0,5 Proz. Der Schwarze Strahler ist also in dieser Gestalt, wenn seine Temperatur beim Pd- oder beim Pt-Schmelzpunkt nach der Drahtmethode in der beschriebenen Weise festgelegt wird, zur Darstellung einer Lichteinheit geeignet, die eine größere Genauigkeit gibt als die vorhandenen Flammennormale.

2. Mit dieser Anordnung ergab sich die Helligkeit (Leuchtdichte)

beim Pd-Schmelzpunkt (1557°) . . . . . . zu 15,66 HK/cm²
„ Pt- „ (1771°) . . . . . . zu 65,24 „

Das mechanische Lichtäquivalent wurde zu 0,001 45 Watt/Lm ermittelt.

# Über die Druckabhängigkeit der Suszeptibilität diamagnetischer Gase.

Von **Erwin Lehrer** in Tübingen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1926.)

Die von A. Glaser beobachtete Anomalie im magnetischen Verhalten diamagnetischer Gase wird mit einer neuen Methode nicht gefunden.

Für die Messung der Suszeptibilität von Gasen läßt sich sehr vorteilhaft die einfache Dichteabhängigkeit verwenden. Führt man ein Rohr horizontal durch ein starkes Magnetfeld und bringt die eine Hälfte auf die absolute Temperatur $T_1$, die andere auf die Temperatur $T_2$, so entsteht an seinen Enden eine Druckdifferenz (Fig. 1). Diese wird mit einem etwas abgeänderten Manometer $M$ nach Heis[1]) gemessen, dessen Empfindlichkeit bei 1,8 m Skalenabstand 0,0011 dyn pro Skalenteil beträgt.

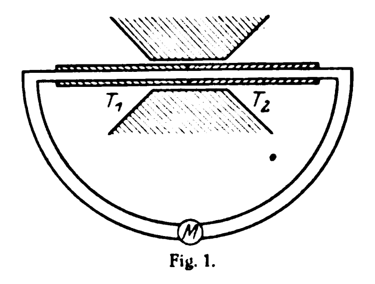


Fig. 1.

Bezeichnet man die Suszeptibilität bei den Temperaturen $T_1$ und $T_2$ mit $\varkappa_1$ bzw. $\varkappa_2$, so ist die durch das Feld $H$ hervorgerufene Druckdifferenz:

$$\Delta p = \tfrac{1}{2} H^2 (\varkappa_1 - \varkappa_2). \qquad (1)$$

Da bei diamagnetischen Gasen die spezifische Suszeptibilität $\chi$ unabhängig von der Temperatur ist (wenigstens sicher in dem kleinen benutzten Temperaturbereich), so ergibt sich

$$\varkappa = \chi \cdot \delta, \qquad (2)$$

wobei $\delta$ die Dichte des Gases unter den betreffenden Versuchsbedingungen ist, also

$$\delta = \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot \frac{p}{T}.$$

Damit wird

$$\Delta p = \tfrac{1}{2} H^2 \cdot \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot p \cdot \chi \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (3)$$

Hält man $T_1$ und $T_2$ konstant, so muß $\Delta p$ proportional $p$ sein, wenn $\chi$ unabhängig vom Druck ist. Wird andererseits $p$ konstant gehalten und $T_1$ oder $T_2$ geändert, so muß $\Delta p$ proportional $\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}$ sein.

[1]) L. Heis, Phys. ZS. 25, 326, 1924.

Die Versuche wurden mit Kohlensäure und Argon durchgeführt. Zur Erzeugung der erforderlichen Temperaturdifferenz wurde die eine Rohrhälfte auf Zimmertemperatur gehalten und die andere elektrisch geheizt bis maximal 250° C. In diesem Temperaturbereich ist $\Delta p$ proportional $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist. $\chi$ ist also in diesem Gebiet unabhängig von der Temperatur.

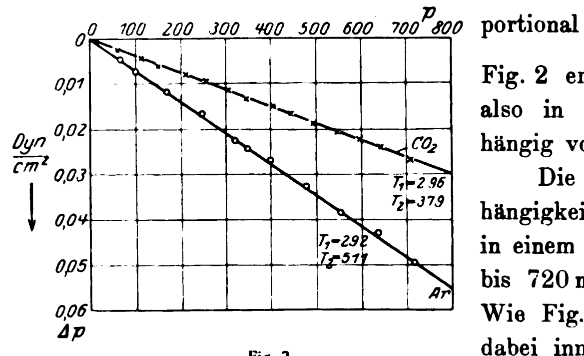



Fig. 2.

Die Messungen der Abhängigkeit vom Druck wurden in einem Druckbereich von 60 bis 720 mm Hg durchgeführt. Wie Fig. 3 zeigt, ergibt sich dabei innerhalb der Meßfehler vollständige Proportionalität von $p$ und $\Delta p$. Eine Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität vom Druck, wie sie Herr Glaser[1]) gefunden hat, konnte nicht festgestellt werden.

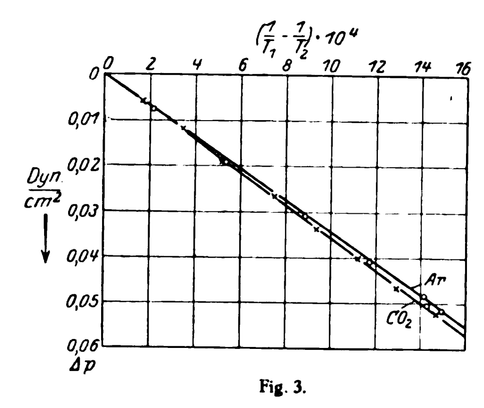



Fig. 3.

Nach Gleichung (3) wird $\chi$ absolut bestimmt. Die vorläufigen Messungen ergaben:

$$\chi_{CO_2} = -0{,}47 \cdot 10^{-6},$$
$$\chi_{Ar} = -0{,}50 \cdot 10^{-6}.$$

Eine ausführliche Mitteilung über die Untersuchungen, die sich auch auf paramagnetische Gase und Gasgemische erstrecken, wird demnächst in den Annalen der Physik erscheinen.

Tübingen, Physikalisches Institut, April 1926.

---

1) A. Glaser, Ann. d. Phys. (4) **75**, 459, 1924 und **78**, 641, 1925.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Gasthermometrische Untersuchungen mit Helium, Neon, Stickstoff und Sauerstoff.

Von **W. Heuse** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 15. April 1926.)

Der früher abgeleitete Grenzwert der Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten der Gase $\gamma = 0{,}003\,6604$ wird durch neue Beobachtungen mit Neon gestützt. Es wird der Einfluß von Gasadsorption auf gasthermometrische Messungen untersucht. Der schon bei Helium beobachtete Unterschied zwischen der Neigung der 0°-Isotherme, die aus Versuchen bei höheren Drucken mit dem Piezometer folgt, und der bei etwa 1 m Quecksilber direkt beobachteten wird auch bei Neon, Stickstoff und Sauerstoff gefunden.

§ 1. Einleitung. In einer früheren Veröffentlichung[1]) sind Werte für die Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten von Helium, Wasserstoff und Stickstoff als Funktion des Eispunktdruckes $p_0$ mitgeteilt worden. Als Grenzwert $\gamma$ für die Koeffizienten bei dem Eispunktsdruck $p_0 = 0$ ergab sich für die drei untersuchten Gase $\gamma = 0{,}003\,6604$ und hieraus die absolute Temperatur des schmelzenden Eises

$$T_0 = \frac{1}{\gamma} = 273{,}20.$$

Diesem Wert stand gegenüber der bisher allgemein angenommene $\gamma = 0{,}003\,6618$ ($T_0 = 273{,}09$), den D. Berthelot aus den von Chappuis ausgeführten Messungen des Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten von Wasserstoff und Stickstoff, sowie aus den Messungen von Joule und Thomson (über den Temperatureffekt der durch einen porösen Stopfen strömenden Gase) ableitete.

Die neuen Werte der Koeffizienten von Wasserstoff und Stickstoff wichen im Mittel nur um etwa $^1/_{10\,000}$ ihres Betrages von den besten der von Chappuis in den Jahren 1887 und 1907 beobachteten ab. Der neue Wert $\gamma = 0{,}003\,6604$ fand seine Hauptstütze in den Beobachtungen am Helium, die durchaus nicht mit dem bis dahin angenommenen Wert $\gamma = 0{,}003\,6618$ zu vereinbaren waren.

§ 2. Spannungs- und Ausdehnungskoeffizient von Neon. Um den Wert von $\gamma$ noch sicherer zu begründen, ist nunmehr noch Neon

[1]) F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. 5, 285—314, 1921; im folgenden mit l. c. bezeichnet.

in die Untersuchung hineingezogen worden. Das zu den Messungen benutzte Gasthermometer (Gefäßgröße 297 ccm) ist dasselbe, mit dem auch die frühere Untersuchung (l. c.) durchgeführt worden war. Auch die Art der Berechnung der Koeffizienten ist unverändert geblieben.

Die folgende Tabelle 1 enthält für die Eispunktsdrucke $p_0$ 1 m und 0,7 m Quecksilber, die aus den Ablesungen folgenden Druckwerte, welche zur Berechnung des mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha$ und des Spannungskoeffizienten $\beta$ zwischen 0 und 100° nötig sind. Jede der Zahlen ist das Mittel aus zwei Beobachtungen, die am gleichen Tage nach Verlauf von etwa einer Stunde angestellt wurden. Die mit $p$ bezeichneten Werte, die zur Berechnung von $\beta$ dienen, sind die auf eine mittlere Temperatur der Quecksilbersäule reduzierten Drucke des Gases unter der Annahme, daß alles, auch das im schädlichen Raume befindliche Gas, im Hauptgefäß enthalten ist. Für die mit $p'$ bezeichneten Werte, aus denen $\alpha$ berechnet wird (l. c. S. 300), sind die direkt abgelesenen Drucke auf eine mittlere Temperatur der Quecksilbersäule reduziert. Bei den Beobachtungen von $p'_{100}$ war auch das zur Bestimmung von $\alpha$ benötigte Zusatzvolumen, das 80 ccm betrug und stets die Temperatur 0° hat, mit Gas gefüllt. Die beobachteten Werte für die Siedepunkte sind auf 100° reduziert.

Die Koeffizienten sind für jede Gasfüllung aus den Mittelwerten der Spalten 2, 3, 6, 7 abgeleitet und als $\beta_B$ und $\alpha_B$ in den Spalten 4 und 8 mitgeteilt.

Tabelle 1.

| Datum 1925 | $p_0$ m Hg | $p_{100}$ m Hg | $\beta_B$ | $\beta_R$ | $p'_0$ | $p'_{100}$ | $\alpha_B$ | $\alpha_R$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 15. 4. | 1,008 65 | 1,377 95 | — | — | 1,006 95 | — | — | — |
| 16. 4. | 1,008 66 | 1,377 97 | — | — | 1,006 98 | — | — | — |
| 18. 4. | — | — | — | — | — | 1,004 31 | — | — |
| 20. 4. | — | — | — | — | — | 1,004 33 | — | — |
| 21. 4. | 1,008 68 | — | — | — | 1,006 99 | — | — | — |
| | 1,008 66 | 1,377 96 | 0,003 6613 | 0,003 6611 | 1,006 97 | 1,004 32 | 0,003 6602 | 0,003 6602 |
| 22. 4. | 0,688 13 | 0,940 00 | — | — | 0,686 99 | — | — | — |
| 23. 4. | 0,688 10 | 0,940 00 | — | — | 0,686 96 | — | — | — |
| 24. 4. | — | — | — | — | — | 0,685 19 | — | — |
| 25. 4. | — | — | — | — | — | 0,685 18 | — | — |
| 27. 4. | 0,688 13 | 0,940 03 | — | — | 0,687 00 | — | — | — |
| 28. 4. | — | — | — | — | — | 0,685 22 | — | — |
| 30. 4. | 0,688 17 | 0,940 08 | — | — | 0,687 03 | — | — | — |
| 1. 5. | 0,688 15 | — | — | — | 0,687 02 | 0,685 20 | — | — |
| | 0,688 14 | 0,940 03 | 0,003 6605 | 0,003 6609 | 0,687 00 | 0,685 20 | 0,003 6604 | 0,003 6603 |

Die Koeffizienten können aus folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$10^7 . \alpha = 36\,604 - 2\,p_0,$$

$$10^7 . \beta = 36\,604 + 7\,p_0.$$

Die für den vorliegenden Fall hieraus folgenden Werte der Koeffizienten sind als $\beta_R$ und $\alpha_R$ in den Spalten 5 und 9 der Tabelle 1 enthalten.

Absolute Messungen des Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten des Neons liegen von anderer Seite bisher nicht vor, doch haben Cath und Kamerlingh Onnes[1]) mit einem Differentialgasthermometer vom Eispunktsdruck 1 m Hg die Differenz der Spannungskoeffizienten von Wasserstoff und Neon gleich $7 . 10^{-7}$ gefunden. Hieraus ergibt sich, wenn $\beta_{H_2} = 0{,}003\,6621$ (l. c.) gesetzt wird, $\beta_{Ne} = 0{,}003\,6614$ in guter Übereinstimmung mit unserem Wert.

§ 3. **Einfluß von Gasadsorption.** Eine zweifellos vorhandene Fehlerquelle bei gasthermometrischen Untersuchungen ist die durch Temperatur- und Druckänderungen beeinflußte Gasadsorption der Gefäßwandung. Für den Fall eines Gefäßes aus Jenaer Glas und einer Helium- bzw. Neonfüllung wurden Messungen des Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten mit einem Gefäß von 291 ccm Inhalt ausgeführt, dessen innere Oberfläche durch Einführen von Glasröhren gegenüber der Oberfläche eines normalen zylindrischen Gefäßes gleichen Volumens auf etwa das Sechsfache vergrößert war.

Tabelle 2.

| | $p_0$ m Hg | $\beta . 10^7$ vergr. Oberfl. | $\beta . 10^7$ normal | $\Delta\beta . 10^7$ | $\alpha . 10^7$ vergr. Oberfl. | $\alpha . 10^7$ normal | $\Delta\alpha . 10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Neon | 1,025 | 36 638 | 36 611 | 27 | — | — | — |
| | 0,984 | 36 640 | 36 611 | 29 | — | — | — |
| | 0,634 | 36 635 | 36 609 | 26 | — | — | — |
| | | | | 27 | | | |
| | 1,333 | — | — | — | 36 609 | 36 601 | 8 |
| | 0,996 | — | — | — | 36 628 | 36 602 | 26 |
| | 0,632 | — | — | — | 36 638 | 36 604 | 34 |
| | | | | | | | 19 |
| Helium | 0,993 | 36 623 | 36 600 | 23 | — | — | — |
| | 0,991 | — | — | | 36 601 | 36 585 | 16 |

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 2 dargestellt. Es zeigt sich, daß die Werte der Koeffizienten bei vergrößerter Oberfläche

[1]) P. G. Cath und H. Kamerlingh Onnes, Arch. Néerl. (3) **6**, 1—30, 1922.

um etwa 0,6 Prom. größer sind als die für normale Oberfläche berechneten [s. oben Gleichung (1) und (2), l. c. Gleichung (36)]. Unter der Annahme, daß diese durch Gasabgabe bei 100° verursachte Änderung der Koeffizienten der Oberfläche proportional ist, wären die Koeffizienten, die mit Gefäßen normaler Oberfläche bestimmt worden sind, um 0,1 Prom. ihres Wertes größer als die wahren. Dieser Fehler ist als Höchstgrenze anzusehen, da die mechanische Reinigung der Glasoberfläche in dem mit Röhren gefüllten Gefäß nicht in demselben Maße vorgenommen werden kann, wie bei einem normalen Gefäß, und im wesentlichen durch langdauernde Erhitzung auf etwa 350° bei gleichzeitigem Auspumpen herbeigeführt wird. Die durch die Gasabgabe verursachte Änderung der Koeffizienten $\alpha$ und $\beta$, die mit einem zylindrischen Gefäß normaler Oberfläche gemessen wurden, überschreitet also nicht die Fehlergrenze.

§ 4. 0°-Isotherme. Wird aus den Werten $\gamma = 0{,}00366604$ und den bei Neon für $\alpha$ und $\beta$ bei dem Eispunktsdruck 1,009 m Hg (§ 2) gemessenen die Neigung der 0°-Isotherme $k_0 = \frac{d\,(p\,v)}{p\,v\,.\,d\,p}$ berechnet [l. c. Gleichung (40)], so ergibt sich $k_0 = 22\,.\,10^{-5}$. Ein bemerkenswerter Unterschied besteht zwischen diesem Wert und $63\,.\,10^{-5}$, dem Wert, der aus den bis 100 Atm. mit dem Piezometer angestellten Versuchen von Holborn und Otto[1]) für $p = 1$ m Hg folgt. Die Differenz liegt in demselben Sinne, wie die bei den früheren Beobachtungen mit Helium (l. c.) gefundene, auf welche auch Keesom und Kamerlingh Onnes[2]) hingewiesen haben. Da sie größer als die angenommene Fehlergrenze ist, wurden zu ihrer Aufklärung noch besondere Versuche angestellt, bei denen die Neigung der 0°-Isotherme bei den Gasen Neon, Helium, Stickstoff und Sauerstoff im Druckbereich zwischen 1,5 m und 0,4 m bestimmt wurde. Das letztere Gas wurde mit Rücksicht auf die Atomgewichtsbestimmungen noch hinzugenommen, bei denen die Messung der Kompressibilität bisher zu sehr schwankenden Ergebnissen geführt hat[3]). Nach neuen Bestimmungen von Batuecas, Maverick und Schlatter[4]) ist $k_0$ (auf 1 m Quecksilber umgerechnet) $= 115\,.\,10^{-5}$. Die Bearbeiter leiteten diesen Wert aus Einzelbeobachtungen ab, die zwischen $67\,.\,10^{-5}$ und $126\,.\,10^{-5}$

[1]) L. Holborn und J. Otto, ZS. f. Phys. **33**, 1—11, 1925.

[2]) W. H. Keesom und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden. Suppl. Nr. 51, 1924.

[3]) Sechster Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission, Chem. Ber. I., **59**, 1926.

[4]) T. Batuecas, G. Maverick und C. Schlatter, Journ. chim. phys. **22**, 131, 1925.

liegen, ohne in der Lage zu sein, die großen Unterschiede zwischen den Einzelbeobachtungen zu erklären.

Bei allen Versuchen blieb das Zusatzvolumen (80 ccm) dasselbe, es wurden aber zwei Hauptgefäße von 297 und 97 ccm benutzt, und ferner noch das Gefäß (vgl. § 3), dessen Inhalt durch eingeführte Glasröhren auf 291 ccm verkleinert war, während die das Meßgas berührende Oberfläche gegenüber der Oberfläche eines normalen zylindrischen Gefäßes auf etwa das Sechsfache vergrößert war.

Während bei den Beobachtungen, bei welchen der höhere Druck 1,5 m Quecksilber betrug, die Neigungen bei allen Gasen noch mit den Werten übereinstimmten, die aus den piezometrischen Beobachtungen folgen, traten bei kleineren Drucken Unterschiede auf, die bei allen

Tabelle 3.

| | $p_1$ m Hg | $p_2$ m Hg | $k \cdot 10^5$ | $k \cdot 10^5$ Mittel |
|---|---|---|---|---|
| | | **Neon.** | | |
| a | 1,477 06 | 0,810 98 | + 59 | |
| b | 1,407 82 | 1,108 98 | + 45 | + 53 |
| c | 1,335 97 | 1,047 42 | + 55 | |
| a | — | — | — | |
| b | 1,008 65 | 0,794 60 | + 32 | + 42 |
| c | 0,984 49 | 0,771 89 | + 52 | |
| a | 0,698 26 | 0,383 52 | + 9 | |
| b | 0,688 13 | 0,542 12 | + 10 | + 10 |
| c | 0,647 40 | 0,507 64 | + 11 | |
| | | **Helium.** | | |
| a | 1,464 41 | 0,804 03 | + 61 | |
| b | — | — | — | + 62 |
| c | 1,303 82 | 1,022 19 | + 64 | |
| a | 0,964 21 | 0,529 48 | + 56 | |
| b | 1,102 89 | 0,868 81 | + 43 | + 52 |
| c | 0,992 92 | 0,778 49 | + 57 | |
| a | 0,750 21 | 0,412 01 | + 34 | |
| b | 0,760 10 | 0,598 79 | + 41 | + 36 |
| c | 0,648 56 | 0,508 54 | + 33 | |

a $\frac{v_1}{v_2} = \frac{97{,}496 \text{ ccm}}{177{,}503 \text{ ccm}} = 0{,}549\,263$ normale Oberfläche

b $\frac{v_1}{v_2} = \frac{297{,}084 \text{ ccm}}{377{,}089 \text{ ccm}} = 0{,}787\,835$ " "

c $\frac{v_1}{v_2} = \frac{290{,}636 \text{ ccm}}{370{,}643 \text{ ccm}} = 0{,}784\,140$ vergr. "

Gasen in der Richtung liegen, daß die Werte von $pv$ größer wurden, als sie aus den piezometrischen Messungen folgen.

In der vorstehenden Tabelle 3 sind für Neon und Helium die Ergebnisse für die drei Anordnungen mitgeteilt, die am Ende der Tabelle näher bezeichnet sind. Jeder Wert von $p$ ist der Mittelwert aus den Messungen, die an mehreren Tagen mit derselben Gasfüllung ausgeführt wurden. Diese Zusammenstellung, bei welcher unter sonst gleichen Bedingungen bei kleineren Drucken auch kleinere $k$-Werte gemessen werden, beweist, daß die Abnahme der $k_0$-Werte durch systematische Fehler der Druck- bzw. Volumenbestimmungen oder durch Gasabgabe von den Wänden der Gefäße nicht verursacht sein kann.

In der Tabelle 4 sind für die gleiche Anordnung des Apparates für alle Gase die an den einzelnen Tagen mit dem Hauptgefäß von 97 ccm Inhalt beobachteten Druckwerte gegeben und gemittelt. Die Tabelle läßt erkennen, daß im allgemeinen die Tagesmittel um nicht mehr als 0,02 mm vom gesamten Mittel abweichen; allerdings kommen, besonders bei den höheren Drucken, auch größere Abweichungen vor, für die eine Erklärung noch fehlt. Die bei Sauerstoff merkbare, mit der Zeit fortschreitende Verkleinerung des Eispunktsdruckes kann durch Oxydation erklärt werden. Bei der Berechnung der vorliegenden Versuche wurde die Kapillardepression stets als die gleiche angenommen (l. c. S. 294), da die Rohrweite bei den Manometerschenkeln gleich war, und auch bei häufigen Kontrollen die Meniskushöhen bis auf einige hundertstel Millimeter gleich gefunden wurden.

Es ist eine besondere Untersuchung geplant, um festzustellen, ob diese Annahme gerechtfertigt ist, wenn eine relative und absolute Genauigkeit von 0,01 mm bei der Druckmessung erstrebt wird. Wäre ein Fehler der Druckmessung im Betrage von 0,05 mm, wie er nach Tabelle 4 zufällig zweifellos vorkommt, auch systematisch möglich, so würde dadurch die aus den Versuchen abgeleitete Änderung von $k_0$ aufgehoben werden.

§ 5. Zusammenfassung. Messungen der Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten von Neon in Abhängigkeit vom Eispunktsdruck ergaben Werte, die dem Grenzwert $\gamma = 0{,}003\,6604$, der früher auch aus Messungen mit Helium, Wasserstoff und Stickstoff abgeleitet worden ist, nicht widersprechen.

Der schon bei Helium beobachtete, die wahrscheinliche Fehlergrenze nur wenig überschreitende, Unterschied zwischen der Neigung der 0°-Isotherme, die aus Versuchen bei höheren Drucken mit dem Piezometer

Tabelle 4.

| Datum | Helium $p_1$ m Hg | Helium $p_2$ m Hg | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|
| 17. 11. 25 | 1,464 44 | 0,804 03 | |
| 19. 11. 25 | 1,464 39 | 0,804 03 | |
| Mittel | 1,464 41 | 0,804 03 | + 61 |
| 20. 11. 25 | 0,964 18 | 0,529 49 | |
| 21. 11. 25 | 0,964 25 | 0,529 47 | |
| Mittel | 0,964 21 | 0,529 48 | + 56 |
| 13. 11. 25 | 0,750 21 | 0,412 01 | |
| 14. 11. 25 | 0,750 22 | 0,412 01 | |
| 16. 11. 25 | 0,750 20 | 0,412 02 | |
| Mittel | 0,750 21 | 0,412 01 | + 34 |
| 18. 2. 26 | 0,715 53 | 0,392 98 | |
| 19. 2. 26 | 0,715 53 | 0,392 97 | |
| Mittel | 0,715 53 | 0,392 97 | + 33 |

| Datum | Neon $p_1$ m Hg | Neon $p_2$ m Hg | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|
| 24. 11. 25 | 1,477 01 | 0,810 97 | |
| 25. 11. 25 | 1,477 11 | 0,810 99 | |
| Mittel | 1,477 06 | 0,810 98 | + 59 |
| 23. 2. 26 | 0,710 67 | 0,390 31 | |
| 23. 2. 26 | 0,710 69 | 0,390 31 | |
| Mittel | 0,710 68 | 0,390 31 | + 33 |
| 26. 11. 25 | 0,698 28 | 0,383 52 | |
| 27. 11. 25 | 0,698 25 | 0,383 52 | |
| Mittel | 0,698 26 | 0,383 52 | + 9 |

| Datum | Sauerstoff $p_1$ m Hg | Sauerstoff $p_2$ m Hg | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|
| 15. 1. 26 | 1,428 86 | 0,785 57 | |
| 16. 1. 26 | 1,429 04 | 0,785 56 | |
| 18. 1. 26 | 1,428 87 | 0,785 49 | |
| 20. 1. 26 | 1,428 89 | 0,785 48 | |
| Mittel | 1,428 91 | 0,785 52 | — 133 |
| 22. 1. 26 | 0,985 90 | 0,541 81 | |
| 23. 1. 26 | 0,985 88 | 0,541 81 | |
| 25. 1. 26 | 0,985 80 | 0,541 78 | |
| Mittel | 0,985 86 | 0,541 80 | — 124 |
| 25. 2. 26 | 0,723 23 | 0,397 44 | |
| 26. 2. 26 | 0,723 23 | 0,397 43 | |
| Mittel | 0,723 23 | 0,397 43 | — 146 |
| 26. 1. 26 | 0,685 53 | 0,376 70 | |
| 27. 1. 26 | 0,685 51 | 0,376 68 | |
| 28. 1. 26 | 0,685 47 | 0,376 71 | |
| 29. 1. 26 | 0,685 47 | 0,376 66 | |
| 2. 2. 26 | 0,685 28 | 0,376 60 | |
| 3. 2. 26 | 0,685 31 | 0,376 57 | |
| 4. 2. 26 | 0,685 27 | 0,376 59 | |
| 5. 2. 26 | 0,685 24 | 0,376 58 | |
| Mittel | 0,685 38 | 0,376 64 | — 155 |

| Datum | Stickstoff $p_1$ m Hg | Stickstoff $p_2$ m Hg | $k \cdot 10^5$ |
|---|---|---|---|
| 9. 12. 25 | 1,490 77 | 0,819 12 | |
| 10. 12. 25 | 1,490 66 | 0,819 12 | |
| 11. 12. 25 | 1,490 70 | 0,819 12 | |
| Mittel | 1,490 71 | 0,819 12 | — 60 |
| 14. 12. 25 | 0,961 62 | 0,528 37 | |
| 15. 12. 25 | 0,961 64 | 0,528 38 | |
| 16. 12. 25 | 0,961 65 | 0,528 39 | |
| Mittel | 0,961 64 | 0,528 38 | — 83 |
| 20. 2. 26 | 0,748 42 | 0,411 19 | |
| 22. 2. 26 | 0,748 44 | 0,411 20 | |
| Mittel | 0,748 43 | 0,411 19 | — 80 |
| 17. 12. 25 | 0,659 81 | 0,362 53 | |
| 19. 12. 25 | 0,659 77 | 0,362 52 | |
| 21. 12. 25 | 0,659 82 | 0,362 54 | |
| Mittel | 0,659 80 | 0,362 53 | — 117 |

$v_1 = 97{,}496$ ccm,
$v_2 = 177{,}503$ ccm,
Gefäß mit normaler Oberfläche.

folgt, und der bei etwa 1 m Quecksilber direkt beobachteten wird auch bei Neon, Stickstoff und Sauerstoff gefunden. Systematische Variationen der Versuchsbedingungen beeinflussen dieses Ergebnis nicht. Sollte eine weitere Untersuchung ergeben, daß es auf einem systematischen Fehler der Druckmessungen beruht, so würden auch die Werte von $\beta$ und $\gamma$ verbessert werden müssen. Ein systematischer Fehler von 0,05 mm in der Druckmessung, der die abgeleitete Änderung von $k_0$ aufhöbe, würde den Wert von $\beta$ bei $p_0 = 1$ m um 0,1 Prom., den Grenzwert $\gamma$ um 0,15 Prom. erhöhen. Diese Korrektion überschreitet nur wenig die Fehlergrenze und wirkt in umgekehrtem Sinne, wie die aus der Gasabgabe der Wände herrührende.

Es kann deshalb auch weiterhin angenommen werden, daß der füher abgeleitete Grenzwert für die Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten der Gase,

$$\gamma = 0{,}003\,6604 = \frac{1}{273{,}20},$$

auf 0,1 Prom. richtig ist.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz. (Nr. 46.))

# Über die lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung und die rote Grenze.

Von **Erich Rumpf.**

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1926.)

Kinetischer Vergleich der letzten über diesen Gegenstand angestellten Beobachtungen und Betrachtungen.

1. In der letzten Zeit sind zwei Arbeiten erschienen, die zum Ziele haben, aus der spektralen lichtelektrischen Empfindlichkeitsverteilung auf die rote Grenze zu schließen.

R. Suhrmann[1]) beobachtete die Empfindlichkeitsverteilung $i = Cf(\lambda)$ an drei Metallen mit verschiedenen Gasbeladungen und berechnete mit Hilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes durch numerische Integration die (schwarze) Gesamtempfindlichkeit

$$\text{konst} \int_0^{\lambda_0} f(\lambda)\, \lambda^{-5} e^{-\frac{1,43}{\lambda T}} d\lambda = J, \tag{1}$$

die er der Menge von Glühelektronen gleichsetzt, die das belichtete Metall aussenden würde, wenn es mit der Temperatur $T$ glühen würde. Der so erhaltene Zusammenhang liefert ihm unter Benutzung des Richardsonschen Ansatzes über die Austrittsarbeit und der Einsteinschen Gleichung die Beziehung

$$J = M T^2 e^{-\frac{1,43}{\lambda_0 T}} \tag{2}$$

und damit die Möglichkeit der Berechnung von $\lambda_0$, ohne den analytischen Ausdruck für $f(\lambda)$ kennen zu müssen.

A. Becker[2]) glaubt nachweisen zu können, daß aus den Suhrmannschen Zahlenangaben für $i = Cf(\lambda)$ hervorgehe, daß $f(\lambda)$ je nach dem Gasgehalt der untersuchten Metalle eine quadratische oder kubische Funktion von $\lambda$ sei, nämlich den Ausdrücken

$$i_q = C_q\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 \tag{3$_q$}$$

bzw.

$$i_k = C_k\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^3 \tag{3$_k$}$$

[1]) Rudolf Suhrmann, ZS. f. Phys. **33**, 63, 1925.

[2]) A. Becker, Ann. d. Phys. (4) **78**, 83, 1925.

gehorche (oder einer dazwischen liegenden Potenz bei unbestimmtem Gasgehalt), und daß demnach die Berechnungsweise von Suhrmann unrichtig sei. Er gibt dafür als Integration obiger Gleichung (1) die Beziehungen

$$J_q = M_q T^3 \left[\frac{3\,l}{1{,}43}\,T + \frac{m}{\lambda_0}\right] e^{-\frac{1{,}43}{\lambda_0 T}} \tag{$4_q$}$$

bzw.

$$J_k = M_k\, m\, T^4 e^{-\frac{1{,}43}{\lambda_0 T}}, \tag{$4_k$}$$

wobei $m$ und $l$ von den optischen Absorptionskoeffizienten beider Metalle, des Glühmetalls und des Belichtmetalls, abhängige Konstanten sind. Durch unmittelbare Messung der Gesamtempfindlichkeit von Aluminium, das durch einen glühenden Wolframdraht belichtet wurde, erhält er nach Gleichung ($4_q$) einen Wert für die rote Grenze von Aluminium, der mit bisherigen Bestimmungen in genügender Übereinstimmung steht.

2. Ich habe nun versucht, die Beckerschen Ergebnisse auf die Suhrmannschen Beobachtungen anzuwenden, und so die der Empfindlichkeitsverteilung (3) entsprechenden Konstanten $C$ und $\lambda_0$ zu bestimmen. Weil Suhrmann seine von ihm benutzten abgeglichenen Werte der Empfindlichkeitsverteilung nicht zahlenmäßig angibt, fand ich es bequem, nach den Formeln (4) aus seinen nach Formel (1) berechneten Werten von $J$[1]) $\lambda_0$ zu berechnen, damit in die Formeln (3) einzugehen und nachzusehen, wieweit die von Suhrmann beobachteten Werte von $i$[2]) dadurch befriedigt werden, mit anderen Worten: es soll aus $\lambda_0$ und $i$ die Konstante $C$ bestimmt werden. Bei dieser Berechnung kann $l = m = 1$ gesetzt werden, weil Suhrmann in seinen Angaben für $i$ und $J$ sämtliche Absorptionen berücksichtigt; der Term $m/\lambda_0$ in ($4_q$) braucht nur näherungsweise angenommen zu werden, weil er, wie Becker gezeigt hat, von sehr geringem Einfluß auf das Ergebnis ist.

Becker gibt an, daß die Metallproben Pt $\mathrm{III}_0$, Au $\mathrm{I}_0$, Ag $\mathrm{I}_1$ und Ag $\mathrm{II}_2$ dem Wernerschen quadratischen Gesetz ($3_q$) gehorchen. Für diese konnte ich tatsächlich Werte von $C_q$ finden, die, mit allerdings großen Abweichungen, den Verlauf der beobachteten $i$ wiedergeben. Die so berechneten Mittelwerte von $\lambda_0 = \lambda_q$ und $\overline{C}_q$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß $\lambda_q$ durchweg zwischen den von Suhrmann berechneten Werten $\lambda_S$ und seinen maximalen Beobachtungsangaben $\lambda_{max}$ liegt, wofür zerstreutes kurzwelliges Licht und Wärmebewegung

---

[1]) R. Suhrmann, a. a. O., Tabelle 6.

[2]) Derselbe, a. a. O., Tabellen 3 bis 5.

Tabelle 1.

| | Pt $III_0$ | Au $I_0$ | Ag $I_1$ | Ag $II_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda_S$ . . . . . . | 255,9 | 259,7 | 286,1 | 288,8 m$\mu$ |
| $\lambda_q$ . . . . . . | 261,3 | 265,0 | 292,4 | 296,1 m$\mu$ |
| $\lambda_{max}$ . . . . . | 265,5 | 269,9 | 302,2 | 302,2 m$\mu$ |
| $\lambda_S/\lambda_q$ . . . . . | 0,984 | 0,982 | 0,980 | 0,976 |
| $\overline{C}_q$ . . . . . . | 3,00 | 1,39 | 3,09 | 3,70 $10^{-3}$ coul/cal |

verantwortlich gemacht werden können. Fig. 1 gibt die Abweichungen der Einzelwerte von $C_q$ gegen die Mittelwerte $\overline{C}_q$ an. Die Beobachtungs-

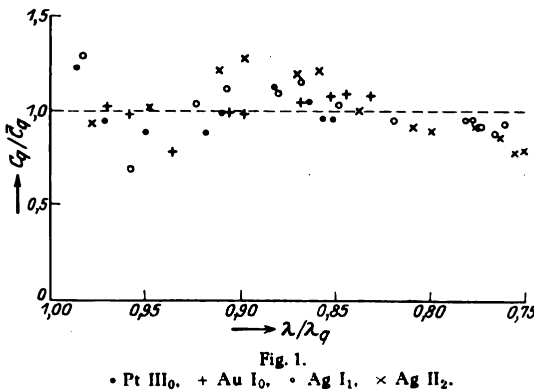



Fig. 1.
• Pt $III_0$. + Au $I_0$. ∘ Ag $I_1$. × Ag $II_2$.

fehler scheinen hier so groß zu sein, daß systematische Abweichungen vom quadratischen Gesetz wohl nicht mit Sicherheit festzustellen sind.

3. Dem kubischen Gesetz ($3_k$) sollen die Metallproben Pt $IV_5$, Au $I_1$, Au $I_3$ und Ag $I_0$ gehorchen. Hier ergibt dieselbe Berechnungsweise und Darstellung, daß zwischen den Beobachtungen und den Formeln ($3_k$) und ($4_k$) systematische Abweichungen bestehen. In Tabelle 2 sind die nach Formel ($4_k$) berechneten Werte von $\lambda_0 = \lambda_k$ angegeben. Auch hier liegen mit einer Ausnahme die Werte $\lambda_k$ zwischen den von Suhrmann berechneten $\lambda_S$ und seinen maximalen Beobachtungsangaben $\lambda_{max}$. [Die Ausnahme bei Pt $IV_5$, wo $\lambda_k$ und $\lambda_{max}$ zusammenzutreffen scheinen, ist nur eine zufällige Übereinstimmung, wie aus dem Folgenden zu entnehmen sein dürfte (Fig. 3)!] Berechnet man sich weiter nach ($3_k$) die Werte von $C_k$, so finden sich hier nun systematische Abweichungen von der Konstanz, die wohl nicht übergangen werden dürfen. Von langen Wellen bis zu etwa $\frac{\lambda}{\lambda_k} = 0,92$ zeigt zwar $C_k$ eine bemerkenswerte

Tabelle 2.

| | Pt $IV_5$ | Au $I_1$ | Au $I_3$ | Ag $I_0$ |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda_s$ . . . . . . . | 267,5 | 272,8 | 263,0 | 261,9 m$\mu$ |
| $\lambda_k$ . . . . . . . | 280,5 | 287,5 | 276,5 | 275,0 m$\mu$ |
| $\lambda_{max}$ . . . . . | 280,3 | 302,2 | 280,3 | 280,3 m$\mu$ |
| $\lambda_s/\lambda_k$ . . . . . | 0,955 | 0,949 | 0,948 | 0,953 |
| $\overline{C}_k$ . . . . . . . | 3,34 | 6,59 | 5,06 | 6,68 $10^{-3}$ coul/cal |

Konstanz — die so erhaltenen Mittelwerte $\overline{C}_k$ sind in Tabelle 2 aufgenommen; näher an der roten Grenze kann aber $C_k$ nicht mehr als Konstante angesehen werden. Hier, wo der Verlauf von $f(\lambda)$ am wichtigsten ist, scheint die Formel ($3_k$) zu versagen. Fig. 2, in der die Abweichungen

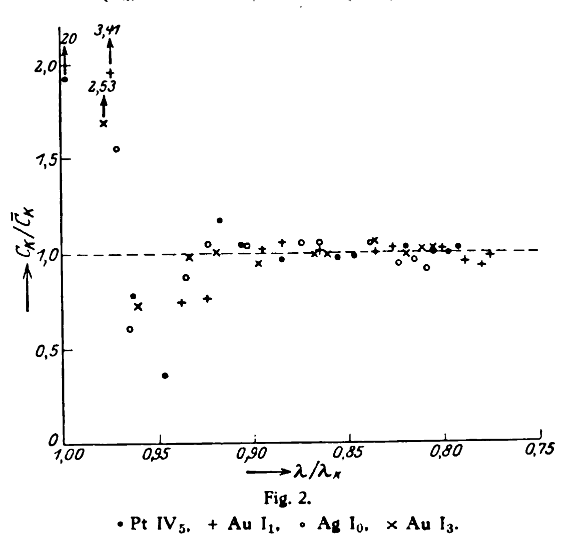



Fig. 2.

• Pt $IV_5$, + Au $I_1$, ∘ Ag $I_0$, × Au $I_3$.

der Einzelwerte von $C_k$ vom Mittelwert $\overline{C}_k$ eingezeichnet sind, zeigt dieses Verhalten deutlich. $\frac{C_k}{\overline{C}_k}$ nimmt bei allen Metallen der $k$-Gruppe, für die mir genügende Zahlenangaben zur Verfügung standen, bei Werten von $\frac{\lambda}{\lambda_k}$ größer als 0,92 stark ab, um in noch größerer Nähe der roten Grenze scharf anzusteigen. Das bedeutet, daß die Elektronenemission ($i$) nahe der roten Grenze rascher abnimmt, als es dem kubischen Gesetz entspricht, oder, daß die rote Grenze bei etwas kürzeren Wellen als $\lambda_k$ liegt. Das scharfe Ansteigen in der nächsten Nähe von $\frac{\lambda}{\lambda_k} = 1$ kann

wohl nicht allein durch zerstreutes kurzwelliges Licht erklärt werden. Es dürfte hier doch auch die von Suhrmann in Betracht gezogene Temperaturabhängigkeit der roten Grenze eine Rolle spielen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die abfallenden Punkte in Fig. 2 etwa auf ein $\frac{\lambda}{\lambda_k} = 0{,}95$ bis $0{,}97$ hinzielen. In Tabelle 2 sind die Verhältnisse $\frac{\lambda_S}{\lambda_k}$ gebildet: sie geben etwa 0,95. Danach stimmen die von Suhrmann selbst berechneten roten Grenzen fast besser mit dem Verlauf von $i$ überein, als die nach der kubischen Formel berechneten.

4. Klarer geht das Gesagte vielleicht hervor durch Betrachtung der in Fig. 3 gegebenen Darstellung. In Fig. 3 sind als Ordinaten für die Metallproben Pt $IV_5$ und Au $I_1$ die dritten Wurzeln aus den Strömen $i$ über den zugehörigen Wellenlängen $\lambda$ als Abszissen eingetragen. (Um die Zeichnung möglichst übersichtlich zu gestalten, sind nur diese Metallproben eingezeichnet; die übrigen Metallproben der $k$-Gruppe zeigen genau dasselbe Bild!) Nach der Beckerschen Formel ($3_k$) sollten die Beobachtungspunkte auf den Geraden

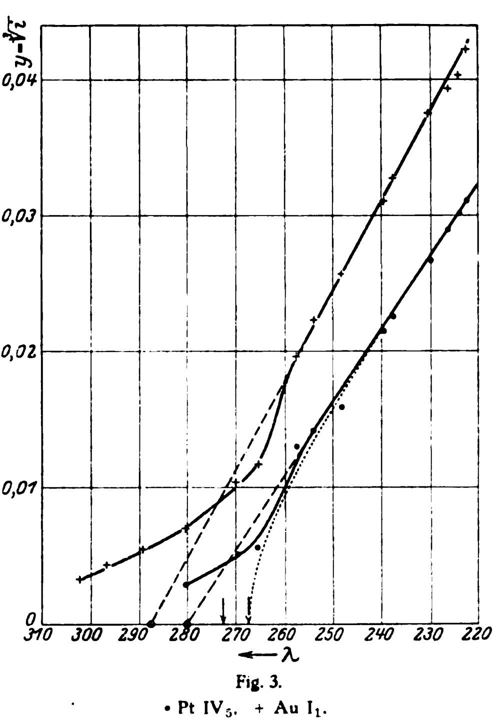


Fig. 3.
• Pt $IV_5$. + Au $I_1$.

$$\sqrt[3]{i} = y = \sqrt[3]{C_k}\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_k}\right) \tag{5}$$

zu liegen kommen. Diese Geraden sind — teilweise gestrichelt — eingezeichnet; es schließen sich ihnen bei kürzeren Wellenlängen die Beobachtungspunkte überraschend gut an, wodurch gleichzeitig eine Probe für die Richtigkeit obiger Berechnungsmethode gegeben ist. Auf der Abszissenachse sind durch Kreise die Werte $\lambda_k$ und durch Pfeile die Suhrmannschen roten Grenzen $\lambda_S$ gekennzeichnet. Das Kurvenbild er-

gibt deutlich, daß in der Nähe der roten Grenze die kubische Forme versagt. Die Abweichungen der Beobachtungspunkte von den Geraden sind hier bedeutend, wiederholen sich bei allen Metallen und lassen auf ein von der kubischen Formel abweichendes Gesetz schließen.

Die Abweichungen sind zweierlei Art:

Erstens findet sich bei den längsten Wellen ein deutliches Überschreiten der roten Grenze. Hier treten die Deutungsversuche Suhrmanns und insbesondere auch die Annahme eines Temperatureinflusses auf den lichtelektrischen Effekt in Kraft[1].

Zweitens kann man in der Nähe der $\lambda_S$-Werte ein deutliches und systematisches Unterschreiten der $y, \lambda$-Geraden feststellen. Wenn man — mit Suhrmann — annimmt, daß die Elektronenemission bei längeren Wellen als $\lambda_S$ durch zerstreutes kurzwelliges Licht und durch Wärmebewegung der Metallatome hervorgerufen wird, so wird man vielleicht ungezwungen auch feststellen können, daß die ungestörten Empfindlichkeitsverteilungskurven tatsächlich nach den $\lambda_S$-Werten auf der Abszissenachse hinzielen. Eine solche ungestörte Empfindlichkeitsverteilungskurve ist für Pt $IV_5$ punktiert in Fig. 3 eingezeichnet. Sie hat die Form eines Hyperbelastes mit dem Scheitel in $\lambda_S$ und der Gleichung

$$y = \sqrt[3]{i} = k\left[\left(1 - \frac{\lambda}{\Lambda}\right)^2 - \left(1 - \frac{\lambda_S}{\Lambda}\right)^2\right]^{1/2}. \tag{6}$$

Die neuen Konstanten haben für Pt $IV_5$ die Zahlenwerte:

$$\Lambda = 286{,}5; \qquad k = 0{,}144; \qquad k^3 = 2{,}99 \cdot 10^{-3}.$$

Demnach werden die ungestörten Empfindlichkeitsverteilungskurven mit sehr guter Annäherung dargestellt durch die Formel

$$i = k^3 f(\lambda) = k^3\left[\left(1 - \frac{\lambda}{\Lambda}\right)^2 - \left(1 - \frac{\lambda_S}{\Lambda}\right)^2\right]^{3/2}, \tag{7}$$

in der $\Lambda$ unwesentlich größer ist als $\lambda_k$ und $k^3$, etwa um 10 Proz. kleiner ist als $\overline{C}_k$ von Tabelle 2. Für kleine $\lambda$ (im Vergleich zu welchen $\Lambda = \lambda_k = \lambda_S$ gesetzt werden kann) geht obiger Ausdruck in Formel $(3_k)$ über.

Eine ausführliche Berechnung der Konstanten und eine genauere Prüfung obigen Ausdruckes hat aber wohl dann erst einen Sinn, wenn man über den Einfluß der Wärmebewegung und des zerstreuten kurzwelligen Lichtes experimentell Klarheit gewonnen haben wird.

[1]) Es wäre interessant, wenn auch hier erst bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs eine Temperaturwirkung deutlich merkbar würde, wie dies Gudden und Pohl für die lichtelektrische Leitfähigkeit finden (ZS. f. Phys. **84**, 249, 1925).

Während, wie erwähnt, sämtliche Metalle der $k$-Gruppe den Verlauf von Fig. 3 zeigen, läßt sich für die $q$-Gruppe ein analoger Verlauf (mit Ordinaten $y = \sqrt[3]{i}$) nicht wieder finden. Ich habe auch hier die entsprechenden Kurven gezeichnet: Zwar zeigen die Kurven auch ein typisches Überschreiten der $\lambda_q$-Werte; einen geradlinigen Verlauf bei kurzen Wellen konnte ich aber nur bei Au $I_0$ feststellen. Dies geht ja auch aus der Darstellung der Fig. 1 hervor, in der alle Beobachtungspunkte bis auf die + beträchtliche Abweichungen von der gestrichelten Geraden zeigen.

5. Zusammenfassend kann gesagt werden:

Die Wernersche quadratische Formel gibt auch dort, wo sie angewendet werden darf, die spektrale Empfindlichkeitsverteilung nur angenähert wieder.

Die Beckersche kubische Formel genügt bei den ihr entsprechenden Metallen den Beobachtungen sehr schön in einiger Entfernung von der roten Grenze; in der Nähe der roten Grenze versagt sie.

Es wird eine empirische Formel (7) für die Empfindlichkeitsverteilung in Vorschlag gebracht, in der die rote Grenze nach Suhrmann berechnet wird, und welche in die Beckersche kubische Formel für kurze Wellen übergeht.

Im allgemeinen wird man aber aus Beobachtungen über die Empfindlichkeitsverteilung nur bei „doppelter Zerlegung“ des erregenden Lichtes auf die rote Grenze schließen dürfen, und das wohl erst dann, wenn die von Suhrmann in Erwägung gezogene Existenz einer Temperaturabhängigkeit der roten Grenze in positivem oder negativem Sinne experimentell entschieden ist.

---

# Über die Polarisation des Lichtes in Schwefelsuspensionen.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1926.)

Es wird hier die Polarisation des Lichtes in Schwefelsuspensionen als Funktion der Teilchengröße und des Streuwinkels experimentell untersucht. Es wird bei wachsender Teilchengröße eine Inversion der Polarisation beobachtet, was im Einklang mit der elektromagnetischen Theorie der Lichtzerstreuung ist und die Rechnungen von Rayleigh bestätigt.

Die Polarisation des Lichtes in trüben Medien ist seit längerer Zeit von vielen Forschern untersucht worden. Dabei hat schon Arago[1]) darauf hingewiesen, daß diese Polarisation positiv oder negativ sein kann. Im Falle von positiver Polarisation ist diejenige Komponente des gestreuten Lichtes größer, welche normal zur Ebene des einfallenden und gestreuten Lichtes schwingt. Ist dagegen die andere, in der genannten Ebene schwingende Komponente bedeutender, so haben wir nach Arago eine negative Polarisation des gestreuten Lichtes. In den meisten Fällen der Lichtablenkung durch Beugung oder Reflexion ist eine positive Polarisation zu beobachten. Negative Polarisation kommt dagegen äußerst selten vor. Obwohl schon von Arago[2]) am Himmelslicht beobachtet und später von Tyndall[3]) auch bei dem durch Rauch gestreuten Lichte nachgewiesen, ist sie näher — quantitativ — nicht untersucht worden.

Eine schwache negative Polarisation ist nur noch bei kolloidalem Silber von Talbot[4]) beobachtet worden. Da die negative Polarisation des Himmelslichtes durch Sekundärstrahlung erklärt werden kann, so ist in diesem Falle die Inversion der Polarisation nur scheinbar, und die Zahl von Beobachtungen, die wirklich negative Polarisation feststellen, wird dadurch stark verkleinert.

---

[1]) Arago, Ges. Werke, übersetzt von Hankel, **7** und **10**; vgl. Brewster. Trans. Roy. Soc. Edinburgh **23**, 211, 1864.

[2]) l. c.

[3]) Tyndall, Proc. Roy. Soc. London (A) **17**, 1869; vgl. G. Govi, C. R. **51**, 1860.

[4]) Talbot Paris, Phil. Mag. **30**, 459, 1915.

Die elektromagnetischen Theorien der Lichtzerstreuung, die von Rayleigh[1]) und später von Mie[2]) und anderen aufgestellt worden sind, fordern dagegen die Existenz einer Inversion der Polarisation bei wachsender Größe der streuenden Elemente, weshalb weitere Experimentalforschung wünschenswert erscheint.

In einer anderen Arbeit[3]) konnte ich feststellen, daß Schwefelsuspensionen das Licht negativ polarisieren. Andererseits hat auch Rayleigh noch im Jahre 1910 darauf hingewiesen, daß solche Schwefelsuspensionen einen Inversionseffekt liefern müssen, wozu er auch einige qualitative Messungen anstellte, die jedoch keine endgültigen Ergebnisse liefern konnten.

Eine Schwefelsuspension kann sehr bequem durch Hinzufügung einer geringen Menge von Schwefelsäure zu einer Hyposulfitlösung in Wasser vorbereitet werden. Die Schwefelteilchen, die sich dabei bilden, vergrößern sich mit der Zeit, und man kann danach die Polarisation des gestreuten Lichtes für die verschiedensten Teilchengrößen beobachten. Durch Änderung der Konzentration der Hyposulfitlösung kann die Geschwindigkeit der Koagulation beliebig geändert werden, was bei den Beobachtungen von großem Nutzen ist. Das Experiment wurde folgendermaßen ausgeführt. Die Schwefelsuspension wurde in einem größeren Gefäß vorbereitet. Nach bestimmten Zeiträumen wurden aus diesem Gefäß Proben entnommen, die durch Wasser verdünnt zur Untersuchung gelangten. Durch die Verkleinerung der Konzentration wurde der Koagulationsprozeß in solchem Maße gehemmt, daß man die Messungen ohne Eile ausführen konnte. Außerdem konnte man in diesem Falle auf die Wirkung des sekundären Streulichtes verzichten, welches die Polarisation bei größeren Konzentrationen beeinflussen könnte. Die verdünnte Suspension wurde in einem planparallelem Glasgefäß durch eine 500-Watt-Nitralampe beleuchtet. Die Polarisation bestimmte man mit einem König-Martensschen Spektrophotometer, welches auf die Wellenlänge des Lichtes 550 m$\mu$ eingestellt war. Der Ablenkungswinkel $\Theta$ des Lichtes war gleich 90 Grad. Die Werte, die für die relative Polarisation $R$ gemessen wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt[4]). $C$ be-

---

[1]) Lord Rayleigh, ebenda **12**, 81, 1881; Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 25, 1910; vgl. Love, Proc. Math. Soc. London **30**, 314, 1899.

[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908; vgl. H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925.

[3]) ZS. f. Phys. **36**, 548, 1926.

[4]) Der mittlere quadratische Fehler ist gleich $\pm$ 0,02.

Tabelle 1.

| $t=$ | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | 6,0 | 6,5 | 7,0 | 7,5 | 8,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R$ | 0,61 | 0,35 | 0,09 | 0,05 | — | 0,00 | — | **− 0,04** | — | — | — | — |
| $R$ | — | — | 0,51 | 0,43 | 0,30 | — | 0,12 | — | — | 0,01 | — | — |
| $R$ | — | — | — | — | — | — | — | 0,58 | 0,52 | 0,44 | 0,40 | 0,33 |

| $t=$ | 9,0 | 10,0 | 11,0 | 12,0 | 13,0 | 14,0 | 15,0 | 16,0 | 18,0 | 20,0 | $c$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R$ | **− 0,05** | — | — | — | — | — | — | — | — | **− 0,05** | 0,02 |
| $R$ | **− 0,07** | — | **− 0,07** | — | — | — | — | **− 0,07** | — | — | 0,01 |
| $R$ | 0,25 | 0,19 | 0,14 | 0,08 | 0,05 | 0,00 | **− 0,02** | **− 0,03** | **− 0,03** | **− 0,03** | 0,004 |

deutet die Konzentration der Hyposulfitlösung in g/cm³. Die Temperatur war bei der Messung etwa 15°. $t$ bedeutet die Zeit in Minuten, die zwischen der Vorbereitung der Suspension und der Verdünnung der entsprechenden Probe verflossen ist.

Fig. 1.

Die aufgeführten Zahlen können mit der Theorie verglichen werden. Nimmt man an, daß der Brechungsindex von Schwefel gleich 2 [1]) und der des Wassers $^4/_3$ ist, so bekommt man für den relativen Brechungsindex des Schwefels in Wasser die Zahl 1,5. Gerade für einen solchen Fall wurden die Amplituden der beiden Komponenten des gestreuten Lichtes von Rayleigh berechnet.

Er hat den Fall einer Kugel [2]) und eines Zylinders [3]) erforscht. Es ist leicht, danach die relative Polarisation $R$ für verschiedene $\eta$ zu bestimmen; wobei

$$\eta = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}$$

ist. $\varrho$ bedeutet hier den Halbmesser der lichtzerstreuenden Kugel bzw. des lichtzerstreuenden Zylinders und $\lambda$ die Wellenlänge des Lichtes. Im Falle eines Zylinders wird die Lichtzerstreuung nur in einer Fläche, die normal zur Zylinderachse gelagert ist, berücksichtigt. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 2 gegeben und durch die Kurven der Fig. 1 illustriert.

[1]) Eine solche Annahme ist nicht ohne Willkür gemacht, denn es muß erwartet werden, daß der Brechungsindex bei sehr kleinen Teilchen nicht konstant ist.
[2]) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 25, 1910.
[3]) Derselbe, Phil. Mag. **36**, 365, 1918.

Tabelle 2. I. Kugel.

| $\eta$ = | 0,0 | 1,0 | 1,5 | 1,75 | 2,0 | 2,25 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $R$ . . . | 1,00 | 0,94 | 0,86 | 0,52 | 0,02 | **– 0,88** |

II. Zylinder.

| $\eta$ = | 0,0 | 0,4 | 0,8 | 1,2 | 1,6 | 2,0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $R$ . . . | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 0,97 | 0,26 | **– 0,50** |

Nach den Kurven der Fig. 1 kann der Wert von $R$ für beliebige $\eta$ graphisch ermittelt werden.

Jetzt muß noch die Frage beantwortet werden, in welchem Zusammenhang $\eta$ und $t$ stehen? Wir nehmen an, daß dieser Zusammenhang am einfachsten durch die Formel:

$$\eta = \eta_0 (1 - e^{-\alpha C t})$$

ausgedrückt werden kann[1]). Dann ist es möglich, nach der Wahl von passenden Konstanten $R$ für die beliebigen Werte von $C$ und $t$ zu finden.

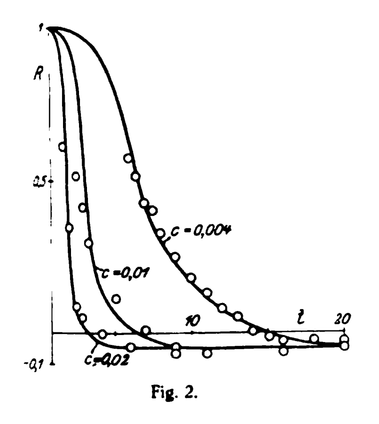



Fig. 2.

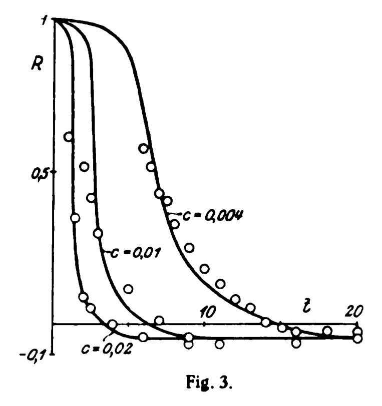



Fig. 3.

In Fig. 2 ist eine Zusammenstellung der beobachteten Werte von $R$, die der Tabelle 1 entnommen sind, mit den theoretischen Kurven für den Fall von Kugeln gegeben. Die Konstanten haben dabei folgende Werte:

$$\eta_0 = 2{,}05, \quad \alpha = 70.$$

Sind die Teilchen noch sehr klein, so muß man erwarten, daß die Kräfte der Oberflächenspannung groß gegen die Kräfte sind, welche eine Kristallstruktur bedingen. Deshalb müssen bei kleinen $\eta$ bzw. $t$ die Partikeln des Schwefels kugelförmig sein. Bei größeren $t$ dagegen

[1]) $\eta_0$ und $\alpha$ sind hier entsprechende Konstanten.

können auch andere Formen vorkommen. Um die Frage zu beantworten, in welchem Maße unsere theoretischen Ergebnisse dadurch beeinflußt werden können, ist in Fig. 3 eine Zusammenstellung der Zahlen der Tabelle 1 mit den theoretischen Kurven gegeben, die dem Falle eines Zylinders entsprechen. Hier ist:

$$\eta_0 = 1{,}7 \quad \text{und} \quad \alpha = 80.$$

Wie aus Fig. 2 und 3 ersichtlich ist, können kleinere Unregelmäßigkeiten der Form unsere Rechnung nicht besonders beeinflussen.

Da die Werte von $\eta_0$ in beiden Fällen kleiner als $\pi$ sind, so haben wir es also auch für größte $t$ mit Teilchen zu tun, deren Durchmesser etwas kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist. Das entspricht auch der mikroskopischen Beobachtung, nach welcher die Teilchen schon sichtbar, und scheinbar von gleicher Größe sind. Doch konnten exakte Messungen infolge der bedeutenden Diffraktionserscheinungen nicht ausgeführt werden.

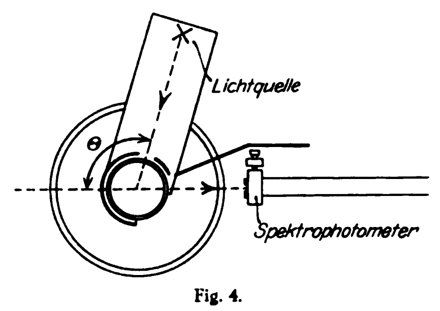


Fig. 4.

Leider sind die so erhaltenen Suspensionen nicht besonders beständig. Obwohl bei genügend großem $t$, also in unserem Falle etwa nach 20 Minuten, $\eta = \eta_0$ wird und dementsprechend die Änderung der Teilchengröße nicht mehr stattfindet, ändert sich doch die Suspension beträchtlich. Das kommt daher, daß die einzelnen Partikeln sich zu unregelmäßigen Komplexen zusammenfügen, die schon andere optische Eigenschaften aufweisen als die Kugeln, aus welchen sie sich gebildet haben.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß weitere und eingehendere Untersuchungen, die viel Zeit erfordern und also nur mit älteren Suspensionen vorgenommen werden können, eine wenig gute Übereinstimmung mit der Theorie liefern müssen. Zu solchen Untersuchungen gehört die Messung von $R$ in Abhängigkeit von dem Ablenkungswinkel $\Theta$. Zu diesem Zwecke wurde folgende Apparatur gebraucht. Vor den Spalten eines Spektrophotometers, welches auf die Seite gelegt war, damit die Spalte sich in einer vertikalen Ebene befinden, stand ein Spektrometertisch (Fig. 4). Auf diesem Tische war ein Zylindergefäß um seine mittlere Achse drehbar aufgestellt. Mit diesem Gefäße war eine Lichtquelle starr gekuppelt und konnte im Kreise um dieselbe Achse bewegt werden. Durch geeignete Blenden wurde von der Lichtquelle ein schmales Lichtbündel

erzeugt, welches durch die sich im Gefäße befindende Suspension hindurchging. Die Polarisation des dabei gestreuten Lichtes wurde mit dem Spektrophotometer gemessen. Die Drehung des Gefäßes und der Lichtquelle bewirkte die beliebige Änderung des Winkels $\Theta$ [1]).

Durch geeignete Änderung der Konzentration wurden Suspensionen von Schwefelteilchen verschiedener Größe hergestellt. Nachdem sie ein

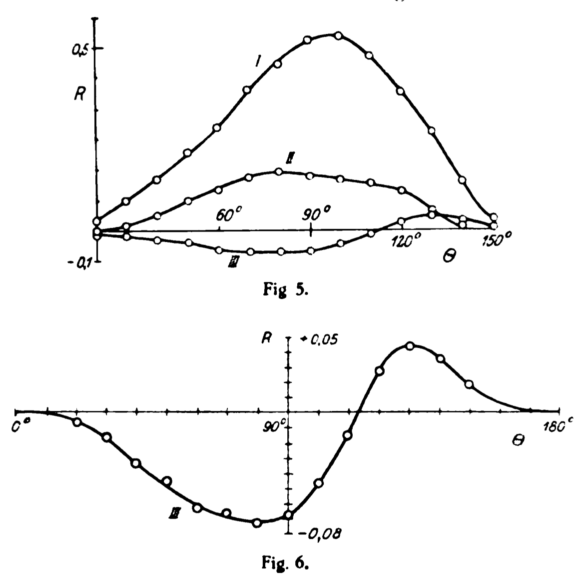



Fig 5.

Fig. 6.

Alter von wenigstens 2 bis 3 Stunden erreicht hatten und dabei genügende Konstanz aufwiesen, wurden sie mit Hilfe der beschriebenen

Tabelle 3. (Fig. 5 und 6.)

| $\Theta$ = | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I R | 0,03 | 0,10 | 0,17 | 0,26 | 0,34 | 0,46 | 0,54 |
| II R | 0,00 | 0,01 | 0,05 | 0,10 | 0,13 | 0,17 | 0,19 |
| III R | **– 0,007** | **– 0,017** | **– 0,034** | **– 0,046** | **– 0,064** | **– 0,067** | **– 0,074** |

| $\Theta$ = | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° | 150° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I R | 0,62 | 0,63 | 0,57 | 0,45 | 0,32 | 0,16 | 0,03 |
| II R | 0,18 | 0,17 | 0,15 | 0,13 | 0,06 | 0,01 | — |
| III R | **– 0,068** | **– 0,047** | **– 0,015** | 0,027 | 0,043 | 0,035 | 0,018 |

[1]) $\Theta$ ist der Winkel zwischen den Richtungen des Primär- und Sekundärstrahles, entspricht also nicht dem Winkel $\Theta$, welchen Rayleigh in seinen Arbeiten angibt.

Apparatur untersucht. Die Ergebnisse sind für drei charakteristische Fälle in der Tabelle 3 wiedergegeben. Der Fall III ist ein Mittel aus drei unabhängigen Messungen an verschiedenen Suspensionen.

Dem Fall I entspricht etwa $\eta = 1{,}5$ (für Kugeln), dem Fall II $\eta = 1{,}8$ und dem Fall III etwa $\eta = 3$ [1]. Doch ist in allen Fällen und besonders im letzten Falle die absolute Größe der Polarisation sehr gering und die Maxima und Minima äußerst verschwommen, was auf die Anwesenheit unpolarisierten Streulichtes hindeutet.

## Zusammenfassung.

Alles Gesagte führt uns zu folgenden Schlüssen.

1. Bei Schwefelsuspensionen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Wasserlösung von Hyposulfit entstehen und bei welchen die einzelnen Teilchen mit der Zeit wachsen, wird eine Inversion der Polarisation des gestreuten Lichtes beobachtet.

2. Diese Inversion kann auf Grund der Rayleighschen Theorie der Lichtzerstreuung in trüben Medien quantitativ erklärt werden.

3. Die Abhängigkeit der Polarisation des gestreuten Lichtes vom Ablenkungswinkel zeigt dagegen (bei älteren Suspensionen) größere Abweichungen von der Theorie. Diese Abweichungen können durch die unregelmäßige Form der suspendierten Schwefelteilchen qualitativ erklärt werden.

Zum Schluß spreche ich Herrn Prof. N. E. Uspenski, dem Direktor des Instituts, in welchem diese Arbeit ausgeführt ist, meinen besten Dank aus.

Moskau, Phys. Inst. der Technischen Hochschule, März 1926.

[1] Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 25, 1910.

# Zur Theorie der Photophorese.

Von **G. Hettner** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1926.)

Es wird der bisher nicht völlig gelungene Nachweis zu erbringen gesucht, daß die Photophorese ein Radiometereffekt ist. Zunächst wird die Theorie der Radiometerwirkung auf Kugeln für hohe Drucke (freie Weglänge klein gegen Kugelradius) entwickelt, da die unter derselben Voraussetzung von Laski und Zerner aufgestellte Theorie als unrichtig nachgewiesen wird. Sodann wird gezeigt, wie man das für den Vergleich mit den Beobachtungen fast ausschließlich in Betracht kommende Druckgebiet behandeln kann, in dem freie Weglänge und Kugelradius von gleicher Größenordnung sind. Es ergibt sich, daß die photophoretische Kraft bei den üblichen Kugelradien in der Gegend des Atmosphärendrucks ein Maximum hat, wodurch sich die geringe Druckabhängigkeit in diesem Druckgebiet erklärt. Die in einem größeren Druckbereich von Mattauch gefundene Druckabhängigkeit wird von der Theorie gut wiedergegeben. Die Unabhängigkeit von der Natur des Gases ergibt sich ebenfalls für die experimentell untersuchten Fälle. Es werden die Grenzen dieser Unabhängigkeit angegeben.

Hinsichtlich der Deutung der von P. Ehrenhaft entdeckten positiven und negativen Photophorese[1]) ist bisher keine völlige Klarheit erzielt worden. Ehrenhaft glaubt — auch bei der negativen Photophorese — an eine direkte Einwirkung der Strahlung auf die Probekörper (Kräfte erster Art), wobei er vor allem die Unabhängigkeit oder geringe Abhängigkeit der photophoretischen Kraft vom Druck und von der Natur des den Probekörper umgebenden Gases als Argument anführt. Dagegen wird in einer Reihe von theoretischen Arbeiten[2]) zu zeigen versucht, daß die Photophorese — abgesehen vom Lichtdruck — durch einen Radiometereffekt, also durch Vermittlung des Gases zustande kommt. Der wichtigste Erfolg dieser Arbeiten scheint mir der Nachweis zu sein, daß überhaupt die Möglichkeit vorliegt, auch die negative Photophorese als Radiometereffekt zu deuten. Hinsichtlich der Abhängigkeit oder Unabhängigkeit vom Gasdruck und der Natur des Gases aber wurde keine völlige Übereinstimmung mit den Beobachtungen erreicht[3]), so daß Ehrenhafts Argument nicht ganz entkräftet wurde.

[1]) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**, 81, 1918; J. Parankiewicz, ebenda **57**, 489, 1918; J. Mattauch, Wien. Ber. **129** [2a], 867, 1920; Phys. ZS. **23**, 444, 1922.

[2]) A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. **62**, 691, 1920; ZS. f. Phys. **6**, 405, 1921; G. Laski und F. Zerner, ebenda **3**, 224, 1920; **6**, 411, 1921. Weitere Literaturangaben bei Ramler, ebenda **31**, 592, 1925.

[3]) Vgl. vor allem O. Halpern, Ann. d. Phys. **73**, 457, 1924.

Inzwischen ist es nun gelungen, eine allgemein gültige Radiometertheorie [1]) aufzustellen, und ich glaube im folgenden zeigen zu können, daß eine Berichtigung und Weiterführung der erwähnten Arbeiten auf Grund der neuen Theorie zu einer sehr befriedigenden Übereinstimmung mit der Erfahrung führt.

Die bisherigen Arbeiten über die Theorie der Photophorese zerfallen in zwei Gruppen, je nach der Annahme über das Größenverhältnis zwischen der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle und dem Durchmesser der Probekörper. In den Arbeiten von Rubinowicz wird die freie Weglänge der Gasmoleküle als groß gegen den Durchmesser der Probekörper angenommen. In diesem Falle kann man von den Zusammenstößen der Moleküle untereinander in der Umgebung des Probekörpers absehen, und die Geschwindigkeitsverteilung der auf den Probekörper auftreffenden Moleküle entspricht der Temperatur der das Gas umgebenden Wände. Es sind das diejenigen Verhältnisse, wie sie von Knudsen genau untersucht worden sind, und auf Grund der von Knudsen gegebenen Formeln gelangt Rubinowicz [2]) zu folgendem Ansatz für die Radiometerkraft auf einen kugelförmigen Probekörper:

$$K = \frac{\gamma}{4} \frac{R \varrho}{M} a^2 \int\limits_{\vartheta = 0}^{\pi} \int\limits_{\omega = 0}^{2\pi} (T - T_0) \cos \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\omega. \tag{1}$$

Hierin ist

$\gamma$ der Akkommodationskoeffizient,
$R$ die absolute Gaskonstante,
$\varrho$ die Dichte des Gases,
$M$ das Molekulargewicht des Gases,
$a$ der Radius der Kugel,
$T$ die Temperatur auf der Kugeloberfläche,
$T_0$ die Temperatur der Umgebung,
$\vartheta$ der Polarwinkel,
$\omega$ das Azimuth.

Über die Richtigkeit dieses Ansatzes unter den gemachten Annahmen kann wohl kein Zweifel bestehen.

In der anderen Gruppe von Arbeiten — von Laski und Zerner — wird hinsichtlich der freien Weglänge des Gases die entgegengesetzte Voraussetzung gemacht, d. h. also die freie Weglänge wird als klein gegen den Durchmesser des Probekörpers angenommen. Die Berechnung der Radiometerkraft auf eine Kugel geschieht hier in der Weise, daß der Impulsstrom für ein Element der Kugeloberfläche berechnet und über die Kugel integriert wird. Der Ansatz aber, den die Verfasser für den

[1]) G. Hettner, ZS. f. Phys. **27**, 12, 1924; M. Czerny und G. Hettner, ebenda **30**, 258, 1924.

[2]) Ann. d. Phys. **62**, 695, 1920.

Impulsstrom machen, ist unrichtig. Sie bringen nämlich den Impulsstrom mit dem im Gase fließenden Wärmestrom in Beziehung und setzen den Impulsstrom in Richtung des Wärmestroms durch eine zu dieser Richtung senkrechte Flächeneinheit [1])

$$\Gamma_i = \sum_{c'=0}^{\infty} m\, c'\, \delta\, n'_c. \tag{2}$$

Hier ist $m$ die Masse eines Moleküls, $c'$ seine Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Wärmestroms und $\delta\, n'_c$ der Überschuß der Moleküle, mit einer Geschwindigkeitskomponente zwischen $c'$ und $c' + d\, c'$, die die Flächeneinheit in der Zeiteinheit in Richtung des Wärmestroms passieren, über diejenigen der entgegengesetzten Richtung. Hier durfte nicht die Differenz $\delta\, n'_c$ der die Flächeneinheit in entgegengesetzter Richtung passierenden Moleküle stehen, sondern ihre Summe. Man erkennt das leicht, wenn man in der üblichen Weise rechnet: Es sei $f(\xi)\, d\, \xi$ die Anzahl von Molekülen in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeitskomponente in Richtung der $x$-Achse zwischen $\xi$ und $\xi + d\, \xi$ liegt. Dann ist $\xi\, f\, d\, \xi$ die Anzahl, die eine zur $x$-Achse senkrechte Flächeneinheit in der Zeiteinheit passiert, also ist die $x$-Komponente des Impulsstromes für eine solche Flächeneinheit

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} m\, \xi \,.\, \xi\, f\, d\, \xi = \int_0^{\infty} m\, \xi\, \{\xi\, f(\xi) + \xi\, f(-\xi)\}\, d\, \xi. \tag{3}$$

In den $\{\quad\}$ steht also die Summe der Zahlen der in entgegengesetzten Richtungen fliegenden Moleküle, nicht die Differenz. Die Beiträge zweier in entgegengesetzter Richtung fliegenden Moleküle zum Impulsstrom addieren sich eben, weil sich zugleich mit dem Vorzeichen der Geschwindigkeit das Vorzeichen des Impulses umkehrt. Wenn ein Molekül die Flächeneinheit in Richtung der positiven $x$-Achse passiert, fließt positiver Impuls in derselben Richtung; wenn es in Richtung der negativen $x$-Achse fliegt, fließt negativer Impuls in Richtung der negativen $x$-Achse, und das ist dasselbe. Man erkennt dies auch an der Kraftwirkung auf einen festen Körper: Wenn von der Oberfläche eines festen Körpers ein Strom von Gasmolekülen ausgeht, erfährt der feste Körper einen Rückstoß. Wenn derselbe feste Körper von einem entgegengesetzt gerichteten Strom von Molekülen getroffen wird, bleibt die Richtung der Kraft dieselbe. Da die Kraft durch den Impulsstrom gegeben ist, der durch die Oberfläche des festen Körpers geht, muß dieser Impulsstrom von der Flugrichtung der Moleküle unabhängig sein.

[1]) ZS. f. Phys. 8, 232, 1920.

Es liegt hierin ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Impulsstrom und dem Wärmestrom, der darauf beruht, daß der Impuls linear, die Energie aber quadratisch von den Geschwindigkeitskomponenten abhängt. Auch hängt es hiermit aufs engste zusammen, daß der Wärmestrom ein Vektor, der Impulsstrom aber ein Tensor ist, der ja mit dem Drucktensor identisch ist.

Die auf Grund des Ansatzes (2) von Laski und Zerner berechnete Radiometerkraft ist somit unrichtig [1]). Man erkennt dies übrigens auch an dem Ergebnis, nach dem die Radiometerkraft unabhängig vom Druck sein soll, solange die freie Weglänge klein gegen den Kugeldurchmesser ist. Dies müßte auch für eine makroskopische Kugel gelten (z. B. 1 cm Durchmesser); die Radiometerwirkung auf eine solche Kugel müßte also von Atmosphärendruck bis herab zu etwa 0,1 mm konstant sein, was allen Erfahrungen widerspricht.

Es entsteht also zunächst die Aufgabe, das Radiometerproblem für die Kugel bei hohem Druck zu lösen. Die Radiometerwirkungen bei hohem Druck sind erst vor kurzem aufgeklärt worden [2]). Sie beruhen auf der thermischen Gleitung, einer Strömung des Gases, die an jeder ungleich temperierten Oberfläche eines festen Körpers entsteht und im Sinne wachsender Temperatur an der Oberfläche entlang führt. Eine solche Strömung breitet sich von der Oberfläche des bestrahlten oder auf andere Weise ungleich temperierten Körpers in seiner Umgebung, strenggenommen in dem ganzen vom Gase erfüllten Raume, aus. Die durch die Strömung hervorgerufenen (skalaren und tensoriellen) Druckunterschiede bedingen die Radiometerwirkungen. Die Berechnung der Radiometerwirkungen bei hohem Druck führt also auf hydrodynamische Probleme, und alle früheren Ansätze, bei denen das Gas als ruhend betrachtet wurde, konnten nicht zum Ziele führen.

Für die Kugel läßt sich das hydrodynamische Problem exakt lösen und so die Radiometerkraft berechnen. Wir führen dies im folgenden durch: Wir machen den Mittelpunkt der Kugel vom Radius $a$ zum Anfangspunkt eines kartesischen Koordinatensystems $x$, $y$, $z$. Die Bestrahlung erfolge in Richtung der $z$-Achse (oder in der entgegengesetzten Richtung). Dann wird die $z$-Achse zur Symmetrieachse der Temperaturverteilung und damit auch der Strömung. Alle Stromlinien liegen in Ebenen, die die $z$-Achse enthalten, so daß die Betrachtung einer solchen

---

[1]) Die Berechnung der absorbierten Energie und der Temperaturverteilung bleibt hiervon natürlich unberührt.

[2]) Hettner, l. c.; Czerny und Hettner, l. c.

Ebene, z. B. der $xz$-Ebene, genügt. Wir führen ferner die Entfernung $r$ eines Punktes $(x\,y\,z)$ vom Anfangspunkt und den Winkel $\vartheta$ zwischen $r$ und der positiven $z$-Achse ein. An der Kugeloberfläche haben wir dann für die Radialgeschwindigkeit die Grenzbedingung

$$\dot{r} = 0 \quad \text{für} \quad r = a, \tag{4}$$

während für die Tangentialgeschwindigkeit das Gesetz der thermischen Gleitung[1]) gilt, das hier folgende Form annimmt:

$$r\dot{\vartheta} + g\frac{\partial}{\partial r}(r\dot{\vartheta}) = c\frac{\partial T}{\partial \vartheta}, \quad \text{für } r = a, \tag{5}$$

wo

$$c = \frac{3}{4}\,\frac{\eta}{\varrho\, T a}. \tag{6}$$

Hierin ist $\eta$ der Reibungskoeffizient, $\varrho$ die Dichte des Gases; $g$ ist der Gleitungskoeffizient des Gases, eine Länge von der Größenordnung der freien Weglänge. Es ist also $g \ll a$, und da $\frac{\partial}{\partial r}(r\dot{\vartheta})$ höchstens von der Größenordnung $\dot{\vartheta}$ ist, kann man das Glied mit $g$ vernachlässigen und bekommt:

$$r\dot{\vartheta} = c\frac{\partial T}{\partial \vartheta} \quad \text{für} \quad r = a. \tag{7}$$

Weitere Grenzbedingungen gelten an der Wandung des Gefäßes, das das Gas enthält. Es wird bequem sein, diese Wandung als konzentrische Kugel vom Radius $b$ anzunehmen. Daß dies mit der Wirklichkeit nicht übereinstimmt, ist gleichgültig, da, wie wir sehen werden, Form und Größe der Wandung keine Rolle spielen, solange ihre Dimensionen groß gegen den Kugelradius $a$ sind. Wir haben also

$$\dot{r} = 0 \quad \text{für} \quad r = b \tag{8}$$

und

$$r\dot{\vartheta} = 0 \quad \text{für} \quad r = b. \tag{9}$$

In den Bewegungsgleichungen muß natürlich die Reibung berücksichtigt werden. Dagegen fallen äußere Kräfte fort und die Beschleunigungskomponenten sind, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, zu vernachlässigen. Dann hat man, wenn man mit $u$, $v$, $w$ die kartesischen Geschwindigkeitskomponenten, mit $p$ den Druck bezeichnet:

$$\eta\,\Delta u = \frac{\partial p}{\partial x}, \quad \eta\,\Delta v = \frac{\partial p}{\partial y}, \quad \eta\,\Delta w = \frac{\partial p}{\partial z}, \tag{10}$$

[1]) **Hettner**, l. c. S. 16, Formel (6).

und ferner, da das Gas bei den geringen Druckunterschieden als inkompressibel angenommen werden kann,

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \tag{11}$$

Die Elimination von $p$ aus (10) ergibt

$$\Delta\left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z}\right) = 0, \quad \Delta\left(\frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x}\right) = 0, \quad \Delta\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) = 0. \tag{12}$$

Wir haben also eine Lösung der Differentialgleichungen (11) und (12) zu suchen, die sich den Grenzbedingungen (4), (7), (8) und (9) anpassen läßt. Wir versuchen einen Ansatz, der demjenigen ähnlich ist, der zur Lösung des **Stokes**schen Problems (Bewegung einer Kugel in einer zähen Flüssigkeit) führt:

$$u = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad v = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad w = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} + \frac{2\alpha}{r}, \tag{13}$$

wobei

$$\varphi = -\alpha\frac{\partial r}{\partial z} - \alpha'\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\right) - 2\beta z, \quad \text{also } \Delta\varphi = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{2\alpha}{r}\right). \tag{14}$$

Er genügt, wie man leicht erkennt, den Differentialgleichungen (11) und (12). Die Ausrechnung von $u$, $v$, $w$ ergibt

$$\left.\begin{aligned} u &= -\frac{xz}{r^3}\left(\alpha - \frac{3\alpha'}{r^2}\right), \quad v = -\frac{yz}{r^3}\left(\alpha - \frac{3\alpha'}{r^2}\right), \\ w &= -\frac{z^2}{r^3}\left(\alpha - \frac{3\alpha'}{r^2}\right) - \frac{1}{r}\left(\alpha + \frac{\alpha'}{r^2}\right) + 2\beta \cdot \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Aus diesen Werten geht hervor, daß die Stromlinien in der Tat in Ebenen verlaufen, die die $z$-Achse enthalten.

Wir betrachten daher nur noch die $xz$-Ebene und versuchen die Grenzbedingungen zu erfüllen. Die Radialgeschwindigkeit wird

$$\dot{r} = \frac{xu + zw}{r} = -\frac{2z}{r}\left(\frac{\alpha}{r} - \frac{\alpha'}{r^3} - \beta\right) \cdot \tag{16}$$

Man kann also die Grenzbedingungen (4) und (8) erfüllen, wenn man setzt

$$\frac{\alpha}{a} - \frac{\alpha'}{a^3} - \beta = 0, \quad \frac{\alpha}{b} - \frac{\alpha'}{b^3} - \beta = 0. \tag{17}$$

Die Tangentialgeschwindigkeit wird

$$r\dot{\vartheta} = \frac{zu - xw}{r} = \frac{x}{r}\left(\frac{\alpha}{r} + \frac{\alpha'}{r^3} - 2\beta\right) = \left(\frac{\alpha}{r} + \frac{\alpha'}{r^3} - 2\beta\right)\sin\vartheta. \tag{18}$$

Die Grenzbedingung (7) verlangt also

$$(r\dot{\vartheta})_{r=a} = \left(\frac{\alpha}{a} + \frac{\alpha'}{a^3} - 2\beta\right)\sin\vartheta = c\frac{\partial T}{\partial\vartheta}. \tag{19}$$

Diese Gleichung läßt sich nur für eine bestimmte Art der Temperaturverteilung auf der Kugeloberfläche erfüllen, nämlich

$$T = \text{const} - \frac{1}{2}\delta T\cos\vartheta, \tag{20}$$

wobei

$$\frac{\alpha}{a} + \frac{\alpha'}{a^3} - 2\beta = \frac{c}{2}\delta T \tag{21}$$

sein muß. Durch die drei Gleichungen (17) und (21) sind die drei Konstanten $\alpha$, $\alpha'$, $\beta$ festgelegt. Die vierte Grenzbedingung (9) verlangt, daß

$$(r\dot{\vartheta})_{r=b} = \left(\frac{\alpha}{b} + \frac{\alpha'}{b^3} - 2\beta\right)\sin\vartheta \tag{22}$$

verschwindet. Dies läßt sich nicht streng erfüllen. Vielmehr ergibt sich mit Hilfe von (17) und 21)

$$(r\dot{\vartheta})_{r=b} = -\frac{a}{2b}\,\frac{1+\frac{a}{b}-2\frac{a^2}{b^2}}{1-\frac{1}{2}\frac{a}{b}-\frac{1}{2}\frac{a^2}{b^2}}\,(r\dot{\vartheta})_{r=a}. \tag{23}$$

Nun sind aber die Gefäßdimensionen stets groß gegen den Durchmesser des Probekörpers. Lassen wir also $\frac{b}{a}$ unendlich groß werden, so wird

$$(r\dot{\vartheta})_{r=b} = 0, \tag{24}$$

und die vierte Grenzbedingung ist auch erfüllt. Das Gas ruht dann im Unendlichen, und unsere Lösung gilt unabhängig von der Gestalt des Gefäßes. In diesem Falle ergibt sich aus (17) und (21)

$$\alpha = \frac{ac}{4}\delta T. \tag{25}$$

Übrigens existiert eine Stromfunktion

$$\psi = x\left[\alpha\frac{\partial r}{\partial x} + \alpha'\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right) - \beta x\right] = x^2\left(\frac{\alpha}{r} - \frac{\alpha'}{r^3} - \beta\right), \tag{26}$$

aus der $u$ und $w$ durch

$$u = \frac{1}{x}\frac{\partial\psi}{\partial z}, \quad w = -\frac{1}{x}\frac{\partial\psi}{\partial x} \tag{27}$$

hervorgehen. Die Stromlinien

$$\psi = \text{const}$$

sind in Fig. 1[1]) für $\frac{b}{a} = 10$ gezeichnet.

Nunmehr können wir die auf die Kugel wirkende Kraft berechnen. Für den skalaren Teil $p$ des Druckes ergibt sich aus den Differentialgleichungen (10) mittels der Werte von $u$, $v$, $w$ aus (13) durch Integration

$$p = p_0 - \eta \varDelta \varphi = p_0 - \frac{2 \alpha z}{r^3}, \tag{28}$$

wo $p_0$ der Druck im Unendlichen ist. Von den Komponenten $p_{\mu\nu}$ des gesamten Drucktensors brauchen wir nur diejenigen, deren einer Index $z$ ist, da die Kraft die Richtung der $z$-Achse haben muß, also

$$p_{xz} = -\eta\left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}\right), \quad p_{yz} = -\eta\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}\right),$$

$$p_{zz} = p - 2\eta \frac{\partial w}{\partial z}.$$

Hieraus ergibt sich die $z$-Komponente des Druckes auf ein Flächenelement mit der inneren Normalen $\nu$

$$p_{\nu z} = p_{xz} \cos(x\nu) + p_{yz} \cos(y\nu) + p_{zz} \cos(z\nu)$$

und folglich die Kraft auf die Kugel

$$K = \int p_{\nu z}\, d\sigma = a^2 \int\limits_{\vartheta=0}^{\pi} \int\limits_{\omega=0}^{2\pi} (p_{\nu z})_{r=a} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\omega. \tag{29}$$

Die Berechnung von $p_{\nu z}$ und die Integration mögen hier nicht durchgeführt werden; man erhält

$$K = 8\pi\eta\alpha \tag{30}$$

oder mit Hilfe von (25) und (6)

$$K = 2\pi\eta a c \delta T = \frac{3\pi}{2} \frac{\eta^2}{\varrho T} \delta T = \frac{3\pi}{2} \frac{R\eta^2}{M p} \delta T. \tag{31}$$

Dieser Ausdruck für die Kraft gilt nun freilich nur für die durch (20) gegebene Temperaturverteilung auf der Kugeloberfläche, die mit der wirklichen nicht genau übereinstimmen wird. $\delta T$ ist die Temperaturdifferenz zwischen den Polen $x = 0$, $y = 0$, $z = \pm a$ der Kugel. Es ist aber klar, daß die Größenordnung der Kraft für eine andere Temperaturverteilung dieselbe sein wird, solange man die Temperaturdifferenz $\delta T$

[1]) Diese Figur ist von Herrn cand. phil. G. Fanselau berechnet und gezeichnet worden.

zwischen den Polen der Kugel ungeändert läßt. (31) wird daher für hohen Gasdruck stets die richtige Größenordnung liefern.

Die durchschnittlich wärmere Halbkugel kann dabei, wie namentlich aus der Rechnung von Rubinowicz hervorgeht, entweder die der Strahlung zugewandte oder die von ihr abgewandte sein, und je nachdem wird es sich um positive oder negative Photophorese handeln. Wann das eine oder das andere eintritt, diskutieren wir hier nicht, betrachten vielmehr nur die Abhängigkeit der photophoretischen Kraft vom Druck und der Natur des den Probekörper umgebenden Gases.

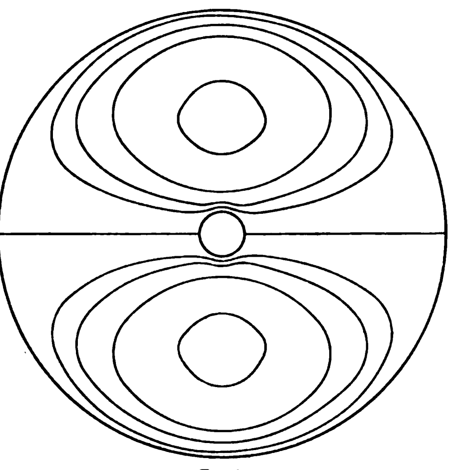


Fig. 1.

Wir berechnen nun für dieselbe Temperaturverteilung die Kraft für niedrige Gasdrucke mittels der Formel (1) von Rubinowicz; es ergibt sich

$$K = \frac{\pi}{6} \gamma \frac{R \varrho}{M} a^2 \delta T = \frac{\pi}{6} \gamma \frac{p}{T} a^2 \delta T \qquad (32)$$

und wir werden so auch hier die richtige Größenordnung erhalten.

Wir fragen uns nun, wie es mit der Anwendbarkeit dieser Formeln auf die Photophoreseversuche steht. Die Radien $a$ der Probekörper sind von der Größenordnung $10^{-5}$ bis $10^{-4}$ cm. Die Versuche sind in $N_2$, Ar, $H_2$ meist bei Atmosphärendruck, teilweise bei niedrigeren Drucken (bis 22 mm) angestellt worden. Die freie Weglänge $\lambda$ ist also ebenfalls von der Größenordnung $10^{-5}$ bis $10^{-4}$ cm. Es ist also weder die Voraussetzung $a \gg \lambda$, noch die Voraussetzung $a \ll \lambda$ zulässig. Aus diesem Grunde waren auch alle bisher angestellten Vergleiche der theoretischen Formeln mit den Beobachtungen gewaltsam und konnten nicht befriedigen.

Es ist also weder die Formel (31), noch die Formel (32) direkt anwendbar, sondern die Versuche fallen hauptsächlich in das theoretisch schwer zugängliche Gebiet, in dem Kugelradius und freie Weglänge von gleicher Größenordnung sind. Dieselbe Schwierigkeit tritt allgemein

bei der Radiometertheorie auf, und ich habe schon früher[1]) angedeutet, wie man sie umgehen kann. Die Radiometerkraft $K$ ist, wie auch die Formeln (31) und (32) erkennen lassen, für große Drucke umgekehrt proportional $p$

$$K = \frac{A}{p}, \tag{33}$$

für kleine Drucke direkt proportional $p$

$$K = B p, \tag{34}$$

was man zusammenfassend schreiben kann

$$K = \frac{\sqrt{AB}}{\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p}}, \qquad \text{worin } p_0 = \sqrt{\frac{A}{B}}. \tag{35}$$

Diese Formel können wir für mittlere Drucke als Interpolationsformel benutzen. Als eine erste Stütze für die angenäherte Richtigkeit dieser Interpolation können wir es betrachten, daß (35) die von Westphal[2]) gefundene Symmetrie der Radiometerfunktion in logarithmischer Darstellung wiedergibt.

Für die Kugel ergeben sich nun die Werte der Konstanten $A$ und $B$ aus (31) und (32)

$$A = \frac{3\pi}{2} \frac{R\eta^2}{M} \delta T, \qquad B = \frac{\pi}{6} \gamma a^2 \frac{\delta T}{T}. \tag{36}$$

Während die durchschnittliche Temperatur eines und desselben Probekörpers bei derselben Bestrahlung stark vom Druck und der Natur des umgebenden Gases abhängen wird, können wir die Temperatur*differenz* $\delta T$ hiervon als nahezu unabhängig ansehen, weil die Wärmeleitfähigkeit der Substanz des Probekörpers stets bedeutend größer sein wird als die des Gases. Daher bekommen wir für den Druck, bei dem die Radiometerkraft ihr Maximum erreicht,

$$p_0 = \sqrt{\frac{A}{B}} = \frac{3\eta}{a} \sqrt{\frac{RT}{\gamma M}}. \tag{37}$$

Setzt man für $\eta$ den aus der Gastheorie bekannten Wert[3])

$$\eta = 0{,}49 \sqrt{\frac{8}{\pi}} \lambda p \sqrt{\frac{M}{RT}} = 0{,}78 \; \lambda p \sqrt{\frac{M}{RT}}, \tag{38}$$

so wird

$$p_0 = 2{,}34 \frac{\lambda p}{\sqrt{\gamma} a}. \tag{39}$$

---

[1]) Hettner, l. c. S. 21.

[2]) ZS. f. Phys. **1**, 92 und 431, 1920; **4**, 221, 1921.

[3]) Vgl. z. B. Kuenen, Die Eigenschaften der Gase, S. 27 u. 37. Leipzig 1919.

Hierin sind $p$ und $\lambda$ irgend zwei zusammengehörende Werte von Druck und freier Weglänge. Es ergibt sich also: Die Radiometerkraft erreicht bei demjenigen Druck ihr Maximum, bei dem die freie Weglänge von der Größenordnung des Kugelradius ist[1]). Das ist für Kugelradien von $10^{-5}$ cm bei den in Betracht kommenden Gasen der Atmosphärendruck. Die beobachtete geringe Abhängigkeit der photophoretischen Kraft vom Gasdruck in der Nähe des Atmosphärendrucks erklärt sich also dadurch, daß die Kraft in diesem Druckgebiet ein Maximum hat[2]). Etwas derartiges vermutetete bereits Westphal[3]).

Eine genauere Prüfung der Formel (39) läßt sich an den Messungen von Mattauch[4]) durchführen. An einigen seiner Meßreihen erkennt man direkt, daß ein Maximum vorliegt. Die Beobachtungen erstrecken sich über einen größeren Druckbereich und sind an Te-Kugeln vom Radius 3 bis $4 \cdot 10^{-5}$ cm und an Se-Kugeln vom Radius $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm in $N_2$ [5]) angestellt. Die Messungen an Te-Kugeln ergeben ein Maximum bei einem Druck von 300 bis 400 mm. Setzt man in (39) $\lambda = 0{,}60 \cdot 10^{-5}$ cm[6]) für Atmosphärendruck, $a = 3{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm und $\gamma = 0{,}8$ (schätzungsweise), so erhält man $p_0 = 340$ mm, also eine überraschend gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Die an Se-Kugeln gewonnenen Kurven steigen größtenteils bei Atmosphärendruck noch an. In der Tat ergibt (39) für $a = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm $p_0 = 800$ mm.

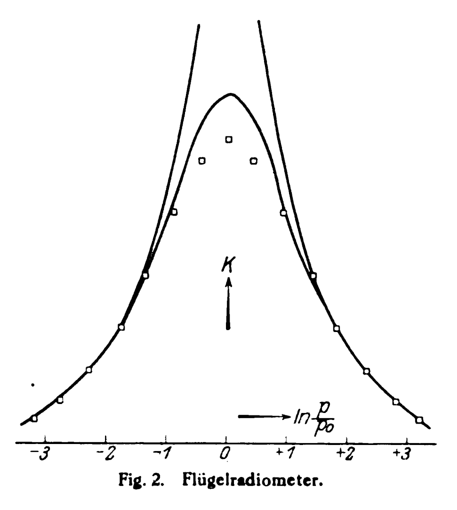


Fig. 2. Flügelradiometer.

---

[1]) Da dies Ergebnis für Kugeln abgeleitet ist, kann man seine Gültigkeit für die von Westphal benutzten Flügel- und Quarzfadenradiometer nicht ohne weiteres verlangen. Immerhin bekommt man für die Drucke, bei denen das Maximum liegt, freie Weglängen, die durchaus von der Größenordnung der Dimensionen der Flügel bzw. der Dicke der Quarzfäden sind.

[2]) Bei der positiven Photophorese kann sich natürlich Druckunabhängigkeit auch dadurch erklären, daß der Lichtdruck überwiegt.

[3]) ZS. f. Phys. **4**, 225, 1921.

[4]) Phys. ZS. **23**, 444, 1922. Vgl. besonders Fig. 3.

[5]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Th. Sexl, l. c., ist das Gas nicht angegeben.

[6]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 119.

Wir können nun auch den durch (33), (34) und (35) gegebenen Verlauf der Kraft als Funktion des Druckes mit den Beobachtungen vergleichen. Da diese Formeln nicht nur für Kugeln, sondern für beliebige Radiometersysteme gelten müssen, prüfen wir sie zweckmäßig zunächst an den Westphalschen Radiometermessungen. Das Ergebnis zeigt Fig. 2 für das Flügelradiometer, Fig. 3 für das Quarzfadenradiometer. Als Abszissen sind die natürlichen Logarithmen von $\frac{p}{p_0}$, als Ordinaten die Kräfte in willkürlichem Maße aufgetragen. Die Konstante $\sqrt{AB}$ ist so bestimmt, daß die Kurve durch einen (nicht auf dem interpolierten Stück liegenden) Beobachtungspunkt geht. Der auf- und der absteigende Ast werden sehr gut wiedergegeben, das (punktierte) interpolierte Stück stimmt naturgemäß schlechter, liefert aber immerhin einen ungefähr richtigen Wert. Wir sehen dies als eine weitere Stütze für die größenordnungsmäßige Gültigkeit der Interpolationsformel (35) an. Wir nehmen nun dieselbe Prüfung an den Mattauchschen Photophoresemessungen vor; die meisten seiner Kurven bestehen nur aus zwei oder drei Punkten. Sie lassen sich sämtlich durch Formel (35) wiedergeben; doch ist dies nicht sehr beweiskräftig. Das Ergebnis für die einzige aus vier Punkten bestehende Kurve (Te-Kugel von 3 bis $4 \cdot 10^{-5}$ cm Radius) zeigt Fig. 4. Wieder ist die Konstante so bestimmt, daß die Kurve durch einen Beobachtungspunkt geht. Man sieht, daß alle Beobachtungspunkte gut wiedergegeben werden, und wir können sagen: Die Ab-

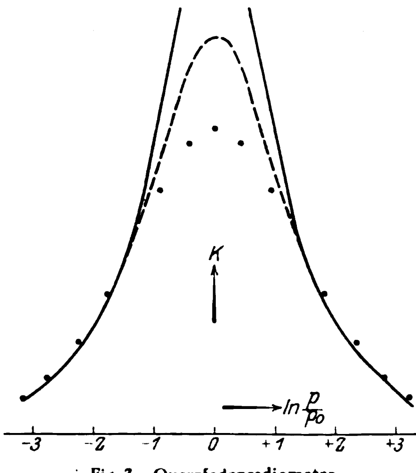


Fig. 3. Quarzfadenradiometer.

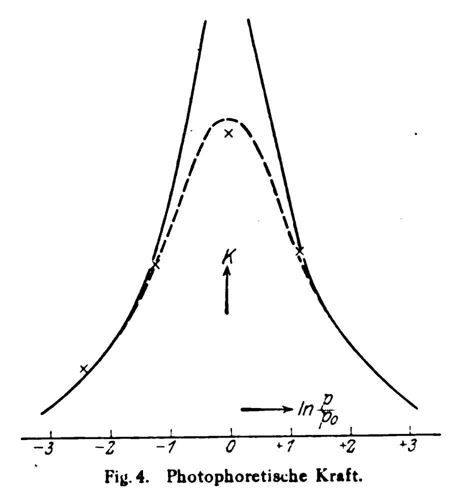


Fig. 4. Photophoretische Kraft.

hängigkeit der photophoretischen Kraft vom Gasdruck ist derart, wie man sie für einen Radiometereffekt zu erwarten hat.

Für den Absolutwert der photophoretischen Kraft erhält man aus (35) mit Hilfe von (36), (38) und (39) den Wert:

$$K = \frac{A}{p + \frac{p_0^2}{p}} = 2{,}86\,\frac{p}{T}\,\delta T\,\frac{\lambda^2}{1 + \frac{5{,}5\,\lambda^2}{\gamma a^2}}. \tag{40}$$

Hier geht naturgemäß die Temperaturdifferenz $\delta T$ ein. Ihre Berechnung ist durchaus möglich, da ja das Problem der Strahlungsabsorption und Wärmeleitung im Probekörper von Rubinowicz und von Laski und Zerner gelöst worden ist. Doch werde diese Berechnung verschoben, bis die Unstimmigkeiten[1]), die hinsichtlich der Temperatur des Probekörpers noch bestehen, geklärt sind. In $N_2$ und Ar fanden Ehrenhaft und Parankiewicz Kräfte von der Größenordnung $10^{-11}$ — $10^{-10}$ Dyn für Probekörper vom Radius $10^{-5}$ cm aus verschiedenem Material. Berechnet man hieraus rückwärts $\delta T$, so kommt man auf einen Wert von der Größenordnung $10^{-4}$ bis $10^{-3}$ Grad.

Was schließlich die Abhängigkeit der Kraft von der Natur des Gases betrifft, so ist sie bei demselben Gasdruck durch den Ausdruck

$$f = \frac{\lambda^2}{1 + \frac{5{,}5\,\lambda^2}{\gamma a^2}} \tag{41}$$

gegeben. Der Einfluß des Gases verschwindet also nur, solange $\lambda \gg a$. Er ist aber auch dann gering, wenn $\lambda$ und $a$ von gleicher Größenordnung sind. Beobachtungen von Parankiewicz[2]) liegen vor für Se-Teilchen vom Radius $a = 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm in $N_2$, Ar, $H_2$ von Atmosphärendruck und ergeben keinen merklichen Einfluß des Gases. Leider ist ein exakter Vergleich mit der Theorie nicht möglich, weil keine Messungen des Akkommodationskoeffizienten $\gamma$ für Se-Oberflächen vorliegen. Nach den Messungen von Knudsen[3]) an blanken Pt-Oberflächen dürfte $\gamma = 0{,}8$

---

[1]) Halpern, l. c.; vgl. auch Ramler, l. c., und Rubinowicz, ZS. f. Phys. **35**, 547, 1926 (Anmerkungen).
[2]) l. c. S. 513.
[3]) Ann. d. Phys. **34**, 646, 1911.

für $N_2$ und Ar, $\gamma = 0{,}4$ für $H_2$ etwa das richtige treffen. Setzt man ferner [1])

$$\lambda_{N_2} = 0{,}60 \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{cm}, \quad \lambda_{Ar} = 0{,}635 \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{cm}, \quad \lambda_{H_2} = 1{,}12 \,.\, 10^{-5}\,\mathrm{cm}.$$

so erhält man

$$f_{N_2} = 0{,}21 \,.\, 10^{-10}, \qquad f_{Ar} = 0{,}22 \,.\, 10^{-10}, \qquad f_{H_2} = 0{,}21 \,.\, 10^{-10},$$

also nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Natur des Gases. So erklärt sich also das Beobachtungsergebnis. Für Gase mit kleinerer freier Weglänge, bei höheren Drucken oder bei kleineren Probekörpern ist aber ein wesentlicher Einfluß der Natur des Gases zu erwarten.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, im März 1926.

---

[1]) Landolt-Börnstein, l. c.

# Der Zeemaneffekt des Bleispektrums.

Von **E. Back** in Tübingen.

(Eingegangen am 5. März 1926.)

Der Zeemaneffekt von Blei ermöglicht eine Kontrolle und teilweise Vervollständigung der Ergebnisse, welche die Serienanalyse des Bleispektrums geliefert hat; besonders aber gibt er einen wesentlichen Beitrag zu den empirischen Grundlagen des Zeemaneffekts von Multipletts höherer Stufe. Es ergeben sich für alle auf Zeemaneffekt untersuchten Terme des Bleispektrums rationale $g$-Werte.

§ 1. Die serientheoretische Analyse des Bleispektrums hat in den letzten Jahren eine beträchtliche Vervollständigung erfahren[1]), dagegen ist der Zeemaneffekt fast unbekannt. Zwar liegen einige ältere Beobachtungen vor[2]), sie halten aber der kritischen Betrachtung nicht stand, die Landés magnetische Termanalyse gelehrt hat; als Zeemantypen des Bleispektrums werden nur magnetische Tripletts und in wenigen Fällen magnetische Quartetts angegeben, man müßte danach auf das ausschließliche Vorkommen der inneren Quantenzahlen 0 und 1 im Bleispektrum schließen, was dem Ergebnis der Serienanalyse offensichtlich widerspricht[3]). Die Anwendung feinerer Beobachtungsmittel (Vakuumbogen, Konkavgitter von 6,3 m Radius, magnetische Feldstärke von ~ 40000 Gauß) zeigt in der Tat, daß die Mehrzahl der Typen nicht von so einfacher Struktur ist; die Auflösung der Typen in Einzelkomponenten bereitet aber beim Bleispektrum ungewöhnliche Schwierigkeiten, weil in zahlreichen Kombinationen die Komponentenabstände fast untrennbar eng, d. h. die $g$-Werte der kombinierten Terme nahezu gleich sind. Um die Termanalyse solcher Linien ausführen zu können, müssen Komponentenabstände bis herab zu $^1/_{20}$ der Normalaufspaltung auf den Platten meßbar

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung des neueren Standes gibt H. Sponer, ZS. f. Phys **32**, 19, 1925. Für die Literatur wird auf diese Arbeit verwiesen. Ferner: Gieseler und Grotrian, ebenda **34**, 765, 1925.

[2]) Purvis, Trans. Cambr. Phil. Soc. **13**, 1906; **20**, 1906; **14**, 1907 (Bleifunke bei Atmosphärendruck). Weiter führt eine Untersuchung van der Harst, Dissert. Amsterdam 1919 (Bleifunke bei vermindertem Druck). Die Arbeit ist neuerdings wieder abgedruckt in Arch. Néerl. (A) **11**, 1 ff., 1925: Observations de spectres de l'étain, du plomb, de l'antimoine et du bismuth dans le champ magnetique. Vollständige Auflösung der magnetischen Typen ist auch hier zumeist noch nicht erreicht (vgl. die „Bemerkung zu Tabelle 4“ auf S. 200 des Folgenden). Sehr wertvoll ist die nach Elementen geordnete bis in die jüngste Zeit fortgeführte Literaturübersicht für den Zeemaneffekt, a. a. O. S. 16 ff.

[3]) Vgl. Sponer, l. c. Tabelle 1, Spalte 6.

getrennt sein. Diese Aufgabe machte einerseits eine Verfeinerung der Lichtquelle (Konzentrierung der Entladung auf den engsten homogenen Feldraum um die magnetische Achse) notwendig und erforderte andererseits eine große Anzahl von Einzelaufnahmen sehr verschiedener Belichtungsdauer (zur Vermeidung des Zusammenfließens starker und Gewinnung schwacher Komponenten). Durch diese Mittel ließ sich durchweg vollkommene Auflösung erzielen, doch ist die Meßgenauigkeit nicht überall gleich: gewisse Termaufspaltungsfaktoren $g$ zeigen — aus verschiedenen Kombinationen abgeleitet — beträchtliche Schwankung (bis zu 1 Proz.), andere sind ganz frei von Schwankung (weniger als 2 Prom.). Die Fehlergrenzen sind aus Tabelle 5 zu ersehen. Die Streuung um die Mittelwerte ist jedoch überall hinreichend klein, so daß die Zahlengesetze, welche aus dem beobachteten $g$ abgeleitet sind (Tabelle 8 und 9), nicht in Frage gestellt werden.

Die Kenntnis des Zeemaneffekts ist für die Serienanalyse des Bleispektrums dadurch von Wert, daß die Linienaufspaltung die inneren Quantenzahlen $j$ der kombinierten Terme unmittelbar und eindeutig liefert (Tabelle 6) und für die Deutung nicht eingeordneter Terme wesentliche Anhaltspunkte gibt mittels der gegenseitigen Größenabhängigkeit der Termaufspaltungsfaktoren $g$ (Tabelle 7). Eine Bestimmung der $j$ ohne Zuhilfenahme des Zeemaneffekts rein auf Grund der Kombinationen hat Frl. Sponer[1]) durchgeführt, von den Voraussetzungen ausgehend, daß 1. das unangeregte Bleiatom unmagnetisch[2]) ist (tiefster Term $j = 0$), 2. für alle Kombinationen die Auswahlregel $\Delta j = \pm 1$ gewahrt ist. Das so gewonnene Ergebnis für die $j$ stimmt mit dem aus Zeemaneffekt abgeleiteten durchgängig überein.

Bedeutungsvoller indes als die Kontrolle der $j$-Werte dürfte der Beitrag sein, den die Feststellung der magnetischen Bleitypen allgemein für die Theorie des Zeemaneffekts von Multipletts höherer Stufen liefert. Hierfür fehlen empirische Grundlagen fast ganz, bisher ist nur das $g$-System für die $s$- und $p$-Grundglieder des Neons mit Vollständigkeit experimentell festgestellt. Es ergibt sich im folgenden, daß die Vergleichung dieses $g$-Systems mit dem von Blei das Vorhandensein einfacher Gesetzmäßigkeiten anzeigt, über welche die Theorie keine Rechenschaft gibt.

§ 2. Theoretische Voraussagen über Termstruktur und $g$-Werte des Bleies können aus dem Aufbau des Bleiatoms abgeleitet werden. Tabelle 1 zeigt die Elektronenanordnung des Bleiatoms nach Stoner.

---

[1]) A. a. O. Tabelle 1.

[2]) Gerlach und Cilliers, ZS. f. Phys. 26, 106, 1924.

Tabelle 1. Elektronenanordnung im Bleiatom.

| Röntgenterm | $O_{11}$ | $O_{21}$ | $O_{22}$ | $O_{32}$ | $O_{33}$ | $P_{11}$ | $P_{21}$ | $P_{22}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Optischer Dubletterm $n\,x_j$ | $5s_1$ | $5p_1$ | $5p_2$ | $5d_2$ | $5d_3$ | $6s_1$ | $6p_1$ | $6p_2$ |
| $K'$ | 1/2 | 3/2 | | 5/2 | | 1/2 | 3/2 | |
| $J$ | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 1 | 1 | 2 |
| Besetzungszahl | 2 | 2 | 4 | 4 | 6 | 2 | 2 | — |
| Element und Ordnungszahl | | Sn (50) | X (54) | | | | Pb (82) | |

Zeile 1 und 2 der Tabelle 1 enthält die Röntgen- bzw. optischen Dubletterme der Rumpfelektronenbahnen (die der $O$- und $P$-Schale bzw. den optischen Dublettermen der Hauptquantenzahl $n < 5$ vorausgehenden Schalen sind die in Tab. 1 weggelassenen), Zeile 3 und 4 die zugehörigen $K$- und $J$-Werte (Landésche Normierung), Zeile 5 die Elektronenbesetzungszahlen. Die Viererschale des Bleiatoms setzt sich danach zusammen aus zwei impulslos abgeschlossenen $s_1$-Bahnen und zwei $p$-Bahnen, die im Normalzustand als zwei gleiche $p_1$-Bahnen impulslos abgeschlossen sind. Dieser Aufbau läßt nach dem Verzweigungsprinzip von Landé und Heisenberg ein Multiplettspektrum 2. Stufe erwarten von der Art des Neonspektrums, welches als Singulett-Triplett-Triplett-Quintett-System (1335-System) charakterisiert ist[1]). Die theoretischen Voraussagen für das 1335-System sind bei Neon durch die Serienanalyse und die des Zeemaneffekts voll bestätigt. Dagegen hat die serientheoretische Analyse des Bleispektrums eine vom 1335-System abweichende Termstruktur ergeben. Wo. Pauli[2]) ist — von einer anderen Betrachtungsweise ausgehend, als sie dem Verzweigungsprinzip zugrunde liegt — zu Voraussagen über die Anzahl der $p$-Terme des Bleies und ihrer $j$- und $g$-Werte gelangt, welche von der Neonstruktur durchaus abweichen, und welche im Zeemaneffekt ihre Bestätigung finden (hinsichtlich Anzahl und Struktur der $s$-, $d$- und $f$-Terme würde man dagegen auch nach Pauli Gleichartiges wie bei Neon erwarten). Tabelle 2 stellt die theoretischen Ergebnisse für das Neonspektrum (Landé und Heisenberg, l. c.) und das Bleispektrum (Wo. Pauli, l. c.) nebeneinander.

Das Termsystem der Tabelle 2 ist zusammengesetzt teils aus „Einzeltermen" (deren $J$ bei bestimmtem $K$ nur durch einen Term vertreten ist, z. B. der Term $p_3$ des Ne mit $g = 4/3$), teils aus „verzweigten"

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924; ferner A. Landé, Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.
[2]) ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

Tabelle 2.

**Termstruktur und $g$-Werte des Neon- und Bleispektrums (theoretisch).**

| | | a) Neon | | | | | | | b) Blei | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $j$ / $J$ / $K$ | 0<br>1/2 | 1<br>3/2 | 2<br>5/2 | 3<br>7/2 | 4<br>9/2 | Termanzahl | $\Sigma g$ | 0<br>1/2 | 1<br>3/2 | 2<br>5/2 | Termanzahl | $\Sigma g$ |
| $s_i$ | 1/2 | 0/0 | 5/2 : 2 | 3/2 | | | 4 | 4 | — | — | — | — | — |
| $p_i$ | 3/2 | 0/0:2 | 5 : 4 | $\frac{11}{3}:3$ | $\frac{4}{3}$ | | 10 | 10 | 0/0 : 2 | 3/2 | $\frac{5}{2}:2$ | 5 | 4 |
| $d_i$ | 5/2 | 0/0 | 3 : 3 | $\frac{13}{3}:4$ | $\frac{41}{12}:3$ | $\frac{5}{4}$ | 12 | 12 | — | — | — | — | — |
| | | | | | | | | 26 | | | | | |

Termen (deren $J$ für bestimmtes $K$ durch mehrere Terme vertreten ist). Für die letzteren sind in Tabelle 2 nur die Summen ihrer $g$ angegeben (z. B. bedeutet in Tabelle 2a $g = 11/3:3$, daß sich $g = 11/3$ auf drei $p_2$-Terme mit $J = 5/2$ in theoretisch nicht näher anzugebender Weise verteilt). Die Beobachtung des Zeemaneffekts von Blei ermöglicht nun:

1. die in Tabelle 2b enthaltenen theoretischen Voraussagen zu prüfen, 2. für die verzweigten Terme die Aufteilung der $g$-Summen in Einzelsummanden anzugeben. Mit der empirischen Feststellung dieser Einzelsummanden $g$ durch den Zeemaneffekt gelangt man sodann bei Blei wie bei Neon zu einer einheitlichen und rationalen Deutung aller $g$. Zur Erläuterung greifen wir auf Neon zurück:

Das Termsystem des Neonspektrums ist durch Paschens Analyse vollständig bekannt, der Zeemaneffekt dagegen nur für die Grundglieder der ($s$, $p$)-Kombinationen, es sind also nur die $g$ der 2 $s_i$- und 2 $p_i$-Terme empirisch festgestellt. Auf Grund des Verzweigungsprinzips und der $g$-Summenregeln läßt sich über die $g$ folgendes voraussagen: 1. die $g$ der „Einzelterme" sind numerisch angebbar (vgl. Tabelle 2a), sind rational und konstant für alle Werte der Laufzahl $n$. 2. die $g$ der verzweigten Terme sind nicht einzeln angebbar, sie sind irrational und mit $n$ variabel, aber sie ergänzen sich zu den rationalen und für alle $n$ konstanten $g$-Summen der Tabelle 2a. 3. für $n = \infty$ (d. i. feste gegenseitige Bindung der beiden letztgebundenen Elektronen gegenüber dem Rumpf) sind alle $g$ einzeln rational und numerisch angebbar; für diesen Grenzfall ist die Aufteilung der $g$-Summen also theoretisch vollzogen[1]). Die Summen dieser Einzelsummanden sind die der Tabelle 2a.

[1]) A. Landé, Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925; Goudsmit, ZS. f. Phys. **32**, 794, 1925.

Tabelle 3. Rationalität der beobachteten $g$-Werte des Neon.

| | | $j = 1$ | | $j = 1$ | | | | $j = 2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Term: **Paschens** Bezeichnung | $s_2$ | $s_4$ | $p_2$ | $p_5$ | $p_7$ | $p_{10}$ | $p_4$ | $p_6$ | $p_8$ |
| 2. | Term: **Goudsmits** Zuordnung für $n = \infty$ | $^1P_1$ | $^3P_1$ | $^3P_1$ | $^1P_1$ | $^3D_1$ | $^3S_1$ | $^3P_2$ | $^3D_2$ | $^1D_2$ |
| 3. | $g_\infty$ nach **Landés** $g$-Formel | 1/1<br>1,0 | 3/2<br>1,5 | 3/2<br>1,5 | 1/1<br>1,0 | 1/2<br>0,5 | 2/1<br>2,0 | 3/2<br>1,5 | 7/6<br>1,167 | 1/1<br>1,0 |
| 4. | $g_0$ beobachtet | 1,034 | 1,464 | 1,340 | 0,999 | 0,669 | 1,984 | 1,301 | 1,229 | 1,137 |
| 5. | $\Delta g = g_\infty - g_0$ | — 0,034 | + 0,036 | + 0,160 | + 0,001 | — 0,169 | + 0,016 | + 0,199 | — 0,062 | — 0,137 |
| 6. | Rationale Deutung von $\Delta g$: Dezimalbruch | — 0,033 | + 0,033 | + 0,167 | + 0,0 | — 0,167 | + 0,0 | + 0,2 | — 0,067 | — 0,134 |
| 7. | Rationale Deutung von $\Delta g$: gemein. Bruch | — 1/30 | + 1/30 | + 1/6 | 0 | — 1/6 | 0 | + 1/5 | — 1/15 | — 2/15 |
| 8. | Rationale Deutung der beobachteten $g_0 = g_\infty - \Delta g$ | 1,033<br>$\frac{31}{30}$ | 1,467<br>$\frac{44}{30}$ | 1,333<br>$\frac{4}{3}$ | 1,000<br>$\frac{1}{1}$ | 0,667<br>$\frac{2}{3}$ | 2,000<br>$\frac{2}{1}$ | 1,300<br>$\frac{13}{10}$ | 1,233<br>$\frac{37}{30}$ | 1,133<br>$\frac{17}{15}$ |

Tabelle 3a. Gleiche $g$-Werte von Neon und Blei.

| Neon | | | Blei | | | Rationale Deutung von |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Term | $j$ | $g$ | Term | $j$ | $g$ | $g$ |
| $1s_5$ | 2 | 1,503 | $2p_1$ | 1 | 1,501 | 1,5 = 3/2 |
| — | — | — | $3\overset{\times\times}{d_2}$ | 2 | 1,496 | 1,5 = 3/2 |
| $2p_2$ | 1 | 1,340 | $2s_1$ | 1 | 1,338 | 1,333 = 4/3 |
| $2p_4$ | 2 | 1,301 | $3s_1$ | 1 | 1,304 | 1,300 = $\frac{13}{10}$ |
| $2p_6$ | 2 | 1,229 | $2\overset{\times}{p_2}$ | 2 | 1,230 | 1,233 = 37/30 |
| $2p_8$ | 2 | 1,137 | $3d_1$ | 1 | 1,131 | 1,133 = 17/15 |

Die Grenzwerte $g_\infty$ für große Werte der Hauptquantenzahl $n$ sind experimentell nicht erreichbar, beobachtet[1]) sind bei Neon bisher nur die $g$ der $s$- und $p$-Terme kleinster Laufzahl ($g_0$). Die beobachteten $g_0$ der Einzelterme und die $g_0$-Summen der verzweigten Terme des Neons erfüllen die theoretischen Voraussagen exakt. Mit Hilfe der beobachteten Einzelsummanden $g_0$ kann nun auch entschieden werden, ob die $g_0$ der verzweigten Terme bei Neon in der Tat, wie theoretisch erwartet, einzeln irrational sind; dies kommt darauf hinaus, ob die Differenzen $\Delta g = g_\infty - g_0$ rational oder irrational sind. Hierauf antwortet Tabelle 3.

Tabelle 3 enthält in Zeile 1 die $s$- und $p$-Terme des Neons (in Paschens Bezeichnung), in Zeile 2 die diesen für große $n$ entsprechenden Terme des Singulett- und Triplettsystems[2]) der gewöhnlichen Multipletts (Bezeichnung nach Russell und Saunders), in Zeile 3 stehen die $g$, welche nach Landés $g$-Formel den Termen der Zeile 2 zukommen, Zeile 4 enthält die beobachteten $g_0$ ($g$ der Grundterme), Zeile 5 die Differenzen $\Delta g = g_\infty - g_0$, darunter stehen in Zeile 6 und 7 Näherungswerte in Dezimal- und gemeiner Bruchform. Die $g_\infty$ in Zeile 3 sind nach Landés $g$-Formel Rungesche Brüche vom Nenner 1, 2 und 2.3, also vom Hauptnenner 2.3. Der Hauptnenner aller $\Delta g$ in Zeile 7 ist 2.3.5 (denn die Abweichung zwischen Zeile 5 und 6 überschreitet die Fehlergrenze $\lessgtr \pm {}^1/_2$ Proz. der Normalaufspaltung nicht). Dies berechtigt zu dem Schlusse, daß die beobachteten $g_0$ in einem rationalen Verhältnis zu den $g_\infty$ stehen und sich alle als Brüche mit dem Nenner 30 (Zeile 8) darstellen lassen.

Dieser Schluß ist zwar nicht völlig zwingend wegen des Spielraums für die Bestimmung der $g$-Werte innerhalb der Störungs- und Beobachtungsfehler, aber der gleiche Einwand trifft auch den empirischen Rationalitätsnachweis der $g$ aller Multipletts 1. Stufe (welche Landés $g$-Formel folgen), denn auch bei diesen ist die Übereinstimmung von Beobachtung und Theorie an dieselben Fehlergrenzen gebunden; also ist die rationale Deutung der beobachteten $g_0$ des Neons empirisch nicht weniger exakt begründet, als die Rationalität der Multipletts 1. Stufe[3]). Die Fest-

---

[1]) E. Back, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925.

[2]) Nach Goudsmit, a. a. O.

[3]) Es ist zu bemerken, daß die Zuordnung der Terme von Zeile 1 und 2 und damit der $g$ von Zeile 3 und 4 teilweise willkürlich ist. Man findet aber, daß jede andere Zuordnung Reste $\Delta g$ desselben Hauptnenners 2.3.5 liefert. Das ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß alle $g_0$ den Nenner 30 haben. Verfasser hat das auf Grund seiner Messungen als Vermutung schon früher ausgesprochen (a. a. O. Tabelle 4 und 6). Dieses Ergebnis war so gewonnen, daß versucht wurde durch Probieren eine Zahl $N$ zu finden, welche als Hauptnenner die Komponenten-

stellung durchgängig rationaler $g$ bei einem Multiplett höherer Stufe würde allerdings wenig bedeuten, wenn sie auf einen Einzelfall (Neon) beschränkt wäre; aber im Bleispektrum (und ebenso bei Zinn) findet sich entsprechendes, und zwar ergeben sich für die $g_0$ des Bleies Rungesche Brüche vom Hauptnenner 3 . 4 . 5 (das Doppelte des Nenners von Neon), woraus eine ebenfalls durchgehend rationale Darstellung aller beobachteten $g$ von Blei folgt. Es ist bemerkenswert — und ganz im Sinne einer durchgehenden Rationalität der $g$ bei den höheren Multipletts —, daß mehrere $g$-Werte von Blei und Neon numerisch übereinstimmen; dabei sind die den übereinstimmenden $g$ zugehörigen Terme — zum mindesten teilweise — nicht homolog, weil ihre $j$ verschieden sind. In Tabelle 3a, welche einige Ergebnisse aus dem Folgenden vorausnimmt, sind diese gleichen $g$ von Neon und Blei zusammengestellt (gleiche $g$-Werte verschiedener Terme begegnen bekanntlich auch im Bereich von Landés $g$-Formel, z. B. kommt vor: $g = 4/3$ bei $^3D_3$ und $^5G_6$, ferner $g = 7/6$ bei $^3D_2$ und $^7G_3$ und viele andere mehr).

Die Gesamtheit der angeführten Tatsachen macht es nunmehr doch sehr wahrscheinlich, daß die rationalen $g$-Summen der Multipletts höherer Stufe nicht nur bei großer, sondern auch bei kleinster Laufzahl $n$ sämtlich in rationale Einzelsummanden zerfallen[1], und daß deren Rungescher Nenner ebenfalls durch ein einfaches Bildungsgesetz beherrscht ist.

---

lagen aller Zeemaneffekte der $sp$-Kombinationen des Neons mit etwa gleicher Näherung darstellt. Es ergab sich dafür als beste Näherung die Zahl 30. Dieses Verfahren ist rechnerisch zwar sehr zuverlässig, aber der Weg über die $\Delta g$, welcher zum gleichen Ergebnis führt, ist überzeugender durch den unmittelbaren Hinweis auf das rationale Verhältnis des Hauptnenners 2 . 3 der $g$ nach Landés $g$-Formel zum Nenner 2 . 3 . 5 der $g_0$ von Neon. Der etwas willkürlich erscheinende Nenner 30 erhält hierdurch eine tiefere Bedeutung.

[1]) Eine solche Feststellung ist neben ihrer theoretischen Bedeutung auch von praktischem Werte, denn durch die rationale Darstellung der $g$ treten verborgene Zahlengesetzmäßigkeiten hervor, deren Gültigkeit an sich unabhängig von der Rationalität aller $g$ ist. Wir verweisen hierfür auf die Herleitung der $g$-Summen in Tabelle 9 [$\Sigma g = 2K(1 + 1/3)$ für die $s$-, $p$- und $d$-Terme des Bleies], die erst aus der rationalen Darstellung der $g$ erhellt. Ferner kann die Rationalität der $g$ als serientheoretisches Ordnungsprinzip für die Analyse von Multiplettspektren höherer Stufe dienen: man findet beispielsweise für den serientheoretisch eingeordneten Term $3d_1$ des Bleies den Wert $g = 52/60$ $(= 1 - 8/60)$ und für den nicht eingeordneten Term $X_1$ ($\nu = 10371$): $g = 68/60$ $(= 1 + 8/60)$. Sie ergänzen sich zu $\Sigma g = 2$. Es liegt deshalb nahe, $X_1$ gleichfalls als $d_1$-Term $(3\overset{\times}{d}_1)$ anzusprechen. Die Beobachtung liefert unmittelbar für die gleichen Terme $g = 0{,}869$ $(j = 1)$ und $g$: $1{,}127$ $(j = 1)$, demnach $\Sigma g = 1{,}996$. Daß in einem Spektrum irgend zwei $g$-Werte eine nahezu ganzzahlige Summe ergeben, kann natürlich Zufall sein, die durchgehend rationale Deutung der $g$ stützt sich aber auf die gleich-

Tabelle 4. Die Zeemantypen des Bleispektrums.

| Nr. | I. | II. Typus beobachtet | III. $g$ beob. | IV. $j$ beob. |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 6660,05 [1]) | a) (0,669) 1,340 | — | — |
| — | Typus $D_1$ | b) *(0,667) 1,333* | | |
| | | c) \|(2) 4\|:3 | | |
| 2. | 5608,90 [1]) | (0,336) **0,988** 1,656 | — | — |
| *T* | Typus $D_2$ | *(0,333) 1,000 1,667* | | |
| | | \|(1) 3 5\|:3 | | |
| 3. | 5005,45 | (0) 1,112 | 1,112 | 1 |
| — | | *(0) 1,133* (Abweichung 2 Proz.) | 0 | 0 |
| | | \|(0) 17\|:15 | 0 | |
| 4. | 4168,04 | 0,367 (0,428) **0,796** **(0,856)** 1,234 1,656 | 1,234 | 2 |
| *Q* | | *0,367 (0,433) 0,800 (0,866) 1,233 1,667* | 0,796 | 2 |
| | | \|11 (13) 24 (26) 37 50\|:30 | | |
| 5. | 4062,15 | (0) (0,366) 0,865 1,232 **1,597** | 1,232 | 2 |
| *T* | | *(0) (0,367) 0,867 1,233 1,600* | 0,864 | 1 |
| | | \|(0) (11) 26 37 48\|:30 | | |
| 6. | 4057,92 | **(0)** (0,075) **1,194** . . | 1,269 | 2 |
| *T* | Komp.-Abst. 1/15! | *(0) (0,067) 1,200 1,267 1,333* | 1,344 | 1 |
| | | \|(0) (1) 18 19 20\|:15 | | |
| 7. | 4019,62 | **(0)** (0,102) (0,202) **0,918** 1,015 | 1,220 | 2 |
| *T* | Komp.-Abst. 1/10 a! | *(0) (0,117) (0,233) 0,883 1,000 1,117 1,233 1,350* | 1,115 | 3 |
| | | \|(0) (7) (14) 53 60 67 74 81\|:60 | | |
| 8. | 3740,00 | (0,269) (0,538) 0,957 **1,225** **1,490** 1,752 | 1,225 | 2 |
| *Q* | | *(0,267) (0,533) 0,967 1,233 1,500 1,767* | 1,490 | 2 |
| | | \|(8) (16) 29 37 45 53\|:30 | | |
| 9. | 3683,47 | (0) 1,494 | 1,494 | 1 |
| *T* | | \|(0) 3\|:2 | 0 | 0 |
| | | | 0 | |
| 10. | 3671,50 | (0) (0,066) **1,149** 1,225 | 1,301 | 1 |
| *T* | Komp.-Abst. 1/10 a; verzerrt, aber ganz aufgelöst | *(0) (0,100) 1,133 1,233 1,333* | 1,225 | 2 |
| | | \|(0) (3) 34 37 40\|:30 | | |
| | | Besseren Anschluß gibt die Deutung: | | |
| | | *(0) (0,067) 1,167 1,233 1,300* | | |
| | | \|(0) (2) 35 37 39\|:30 | | |
| 11. | 3639,57 | (0,166) 1,336 1,502 | 1,336 | 1 |
| *T* | | *(0,167) 1,333 1,500* | 1,502 | 1 |
| | | \|(1) 8 9\|:6 | | |
| 12. | 3572,77 | (0) (0,113) 1,142 1,239 **1,337** | 1,234 | 2 |
| *T* | Komp.-Abst. 1/10 a | *(0) (0,100) 1,133 1,233 1,333* | 1,131 | 1 |
| | | \|(0) (3) 34 37 40\|:30 | | |
| 13. | 2873,29 | (0,477) **(0,953)** 0,3166 **0,7960** **1,269** 1,748 | 1,269 | 2 |
| *Q* | | *(0,467) (0,934) 0,333 0,800 1,267 1,734* | 0,796 | 2 |
| | | \|(7) (14) 5 12 19 26\|:15 | | |
| 14. | 2833,06 im Bleibogen umgekehrt, im Zinnbogen scharf | (0) 1,340 | 1,340 | 1 |
| *Q* | | *(0) 1,333* | 0 | 0 |
| | | *(0) 4/3* | 0 | |

Bemerkung zu Tabelle 4: Die Buchstaben *T* (= Zeemantriplett) und *Q* (= Zeemanquartett) geben qualitativ den Befund von van der Harst an; die mit — bezeichneten Linien sind bei van der Harst nicht geführt.

[1]) $\lambda$ = 5609 und 6660 Å.-E. gehören offenbar dem Dublettspektrum $Pb^+$ an.

| Nr. | I. | II. Typus beobachtet | III. g beob. | IV. j beob. |
|---|---|---|---|---|
| 15. T | 2823,20[1]) nicht ganz scharfes Triplett („Pseudotriplett“) | (0) 1,260<br>*(0) (0,017) (0,034) 1,233 1,250 1,267 1,284*<br>*(0) (1) (2) 74 75 76 77* : 60 | — | — |
| 16. Q | 2802,01 ganz aufgelöst scharf | (0) (0,155) (0,310) **0,808** 0,962 1,116 1,271<br>*(0) (0,150) (0,300) 0,817 0,967 1,117 1,267 1,417*<br>*(0) (9) (18) 49 58 67 76 85 : 60* | 1,116<br>1,269 | 3<br>2 |
| 17. T | 2663,17 | (0,221) **(0,442)** 1,039 **1,266** **1,498** 1,719<br>*(0,233) (0,466) 1,033 1,267 1,500 1,733*<br>*(7) (14) 31 38 45 52 : 60* | 1,266<br>1,493 | 2<br>2 |
| 18. Q | 2614,20 verzerrt von 2613,68 | (0) (0,249) 0,995 1,246 1,499<br>*(0) (0,250) 1,000 1,250 1,500*<br>*(0) (1) 4 5 6 : 4* | 1,247<br>1,499 | 2<br>1 |
| 19. Q | 2613,68[2]) stark unsymmetrisch verzerrt von 2614,20 | (0,632) 0,793 1,507 Der berechnete Typus ergibt<br>*(0,633) 0,864 1,500* sich aus 4062 und 3639; er<br>*(19) 26 45 : 30* ist mit der Beobachtung des gestörten Typus 2613 im Einklang | — | — |
| 20. T | 2577,28 | (0) (0,147) 1,135 1,270 **1,420**<br>*(0) (0,133) 1,131 1,267 1,400*<br>*(0) (2) 17 19 21 : 15* | 1,270<br>1,135 | 2<br>1 |
| 21. T | 2476,39 | (0) 1,506<br>*(0) 1,500*<br>*(0) 3 : 2* | 1,506 u. $\frac{0}{0}$ oder $\frac{0}{0}$ 1,506 | 1 und 0 oder 1 und 1 |
| 22. — | 2446,20 | (0,188) 1,307 1,495<br>*(0,167) 1,333 1,500*<br>Bessseren Anschluß gibt die Deutung<br>*(0,200) 1,300 1,500*<br>*(2) 13 15 : 10* | 1,307<br>1,495 | 1<br>1 |
| 23. — | 2443,84 | (0) 1,505<br>*(0) 1,500*<br>*(0) 3 : 2* | 1,505<br>$\frac{0}{0}$ | 1<br>0 |
| 24. — | 2401,94 | (0,378) 1,127 1,505<br>*(0,367) 1,133 1,500*<br>*(11) 34 45 : 30* | 1,505<br>1,127 | 1<br>1 |
| 25. — | 2393,80 | Nicht mehr aufgelöst. Typus als gleichartig mit 2802 erkennbar. | — | — |
| 26. — | 2203,41[3]) Typus $D_2$ | (0,324) 1,004 1,682<br>*(0,333) 1,000 1,667*<br>*(1) 3 5 : 3* | — | — |

[1]) Die Kombinationen $2823 = 2p_2 - 3\overset{\times}{d_2}$ fordert nach Tabelle 5 und 6: $g = \frac{19}{15}$, $j = 2$ und $g = 5/4$, $j = 2$. Hiermit ist der beobachtete Typus im Einklang, denn der berechnete Komponentenabstand von $\frac{1}{60}o$ ist nicht auflösbar; die beobachtete σ-Komponente 1,260 ist genau der Mittelwert der berechneten σ-Komponenten!

[2]) Die ungewöhnlich starke Verzerrung von 2613 geht — wie aus der Unsymmetrie zu erkennen — von 2614 aus. Die „verbotene“ π-Komp. $mg = 0$ ist bei 2613 schwach angedeutet (2613,674 gemessen). Diese Verletzung der m-Auswahlregel (Abschwächung der Auswahl) ist sonst noch nicht beobachtet.

[3]) $Pb^{-}$. Der zugehörige Typus $D_1$ ließ sich im Bereich von 2000 bis 7000 Å.-E. nicht auffinden.

§ 3. Wir geben nun in Tabelle 4 (auf S. 200 und 201) die Zeemaneffekte der Bleilinien, soweit sie zuverlässig gemessen werden konnten. In den mit a) bezeichneten Zeilen der Spalte I von Tabelle 4 sind die Beobachtungsergebnisse enthalten, in Spalte II und III die daraus abgeleiteten $g$- und $j$-Werte. In den Zeilen b) und c) (Kursivschrift) der Spalte I sind den beobachteten berechnete Typen zum Vergleich untergelegt in Dezimal- und gemeiner Bruchform, die sich aus der rationalen Deutung der $g$ nach Tabelle 5 ergeben. Die Übereinstimmung ist in den Fehlergrenzen vollkommen. Die gewählte rationale Deutung wird nahe gelegt durch die Übersicht der beobachteten $g$-Werte in Tabelle 5, welcher

**Tabelle 5. Zusammenstellung der $j$- und $g$-Werte aus Tabelle 4, Bildung der Mittelwerte und rationale Deutung der beobachteten $g$.**

| $j = 0$ | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 3 | $\Sigma g$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4168,04 | — | — | — | — | — | 0,796 | 1,234 | — | — | — | — | — |
| 4062,15 | — | 0,864 | — | — | — | — | 1,232 | — | — | — | — | — |
| 4057,82 | — | — | — | 1,344 | — | — | — | 1,269 | — | — | — | — |
| 4019,62 | — | — | — | — | — | — | 1,220 | — | — | — | 1,115 | — |
| 3740,00 | — | — | — | — | — | — | 1,225 | — | 1,490 | — | — | — |
| 3683,47 | 0/0 | — | — | — | 1,494 | — | — | — | — | — | — | — |
| 3671,50 | — | — | — | (1,301) | — | — | 1,225 | — | — | — | — | — |
| 3639,57 | — | — | — | 1,336 | 1,502 | — | — | — | — | — | — | — |
| 3572,77 | — | — | 1,131 | — | — | — | 1,234 | — | — | — | — | — |
| 2873,29 | — | — | — | — | — | 0,796 | — | 1,269 | — | — | — | — |
| 2833,06 | 0/0 | — | — | 1,340 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2802,01 | — | — | — | — | — | — | — | 1,269 | — | — | 1,116 | — |
| 2663,17 | — | — | — | — | — | — | — | 1,266 | 1,493 | — | — | — |
| 2614,20 | — | — | — | — | 1,499 | — | — | — | — | 1,247 | — | — |
| 2577,28 | — | — | 1,135 | — | — | — | — | 1,270 | — | — | — | — |
| 2476,39 | — | — | — | — | 1,506 | — | — | — | 1,506 | — | — | — |
| 2446,20 | — | — | — | (1,307) | 1,495 | — | — | — | — | — | — | — |
| 2443,84 | 0/0 | — | — | — | 1,505 | — | — | — | — | — | — | — |
| 2401,94 | — | — | 1,127 | — | 1,505 | — | — | — | — | — | — | — |
| Mittelwerte $g$ beob. | 0/0 | 0,864 | 1,131 | 1,338 | 1,501 | 0,796 | 1,230 | 1,269 | 1,496 | 1,247 | 1,116 | 11,988 |
| Rationale Näherung: Dez.-Bruch | 0/0 | 0,867 | 1,133 | 1,333 | 1,500 | 0,800 | 1,233 | 1,267 | 1,500 | 1,250 | 1,117 | 12,0 |
| Rationale Näherung: Gemein. Bruch | $\frac{0}{0}$ | $\frac{52}{60}$ | $\frac{68}{60}$ | $\frac{80}{60}$ | $\frac{90}{60}$ | $\frac{48}{60}$ | $\frac{74}{60}$ | $\frac{76}{60}$ | $\frac{90}{60}$ | $\frac{75}{60}$ | $\frac{67}{60}$ | $\frac{720}{60}$ |
| Rationale $g$-Summen | — | 2 | | — | — | — | $\frac{5}{2}$ | | — | — | — | — |

zeitige Betrachtung aller beobachteten $g$, jeder Einzelwert $g$ ist durch die Gesamtheit aller $g$-Werte mitbestimmt, die Deutung $0{,}869 = 52/60$ und $1{,}127 = 68/60$ ist deshalb in dem Gesamtsystem der $g$ nicht mehr willkürlich. Erst damit wird im obigen Falle die Beziehung $\Sigma g = 2$ evident und der Schluß auf gleiches $K$ nahegelegt.

das Messungsergebnis der stärksten bzw. am zuverlässigsten meßbaren Kombinationen der Tabelle 4 zugrunde liegt.

Wir können nunmehr die empirisch bestimmten $g$-Werte dem durch Serienanalyse gewonnenen Termsystem des Bleispektrums zuordnen und kommen dadurch zu Tabelle 6.

Tabelle 6.

Termschema der Grundglieder des Bleispektrums mit $g$- und $j$-Werten.
(Für die mit § bezeichneten Linien konnte der Zeemaneffekt nicht beobachtet werden.)

| $2p_0$<br>59821<br>$g$ beob.: $\frac{0}{0}$ | $2p_1$<br>52004<br>1,501 | $2p_2$<br>49173<br>1,269 | $2\overset{\times}{p}_2$<br>38365<br>1,230 | $2\overset{\times}{p}_0$<br>30355<br>$\frac{0}{0}$ | Sponer l. c. Tab. 1 | | | Verf. Zeemaneffekt | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | Termgröße | Termbezeichnung | $j$ | $g$ beob. | $j$ | Termbezeichnung |
| 2833,06<br>35286 | 3639,57<br>27468 | 4057,82<br>24637 | 7228,97§<br>13829 | —<br>— | 24536 | $2s$ | 1 | 1,338 | 1 | $2s_1$ |
| —<br>— | 2657,06§<br>37614 | 2873,29<br>34793 | 4168,04<br>23985 | —<br>— | 14380 | $D$ | 2 | 0,796 | 2 | $3d_2$ |
| —<br>— | 2164,20<br>38241 | 2823,20<br>35410 | —<br>— | —<br>— | 13763 | $3d_2$ | 2 | 1,247 | 2 | $3\overset{\times}{d}_2$ |
| 2170,00§<br>46067 | 2613,68<br>38249 | —<br>— | 4062,15<br>24610 | —<br>— | 13754 | $3d_1$ | 1 | 0,864 | 1 | $3d_1$ |
| —<br>— | —<br>— | 2802,01<br>35678 | 4019,62<br>24871 | —<br>— | 13494 | $3d_3$ | 3 | 1,116 | 3 | $3d_3$ |
| —<br>— | 2476,39<br>40369 | 2663,17<br>37538 | 3740,00<br>26730 | —<br>— | 11635 | $s$ od. $d$ | 2 | 1,496 | 2 | $3\overset{\times\times}{d}_2$ |
| 2053,22§<br>48688 | 2446,20<br>40867 | 2628,29§<br>38036 | 3671,50<br>27229 | 5201,47§<br>19220 | 11136 | $3s$ | 1 | 1,304 | 1 | $3s_1$ |
| 2022,62§<br>49411 | 2401,94<br>41621 | 2577,28<br>38789 | 3572,77<br>27982 | 5005,45<br>19973 | 10383 | $X_1$ | 1 | 1,131 | 1 | $3\overset{\times}{d}_1$ |

Tabelle 6 ist der entsprechenden Tabelle 1 bei H. Sponer[1]) nachgebildet, jedoch mit Beschränkung auf die beiden ersten Glieder der $s$- und das erste Glied der $d$-Terme, die allein der Zeemaneffektbeobachtung zugänglich waren. [Im Gegensatz zur Sponerschen Tabelle ist auch der zweite $p_0$-Term ($2p_0$) nach Gieseler und Grotrian[2]) aufgenommen, ebenso sind die korrigierten Wellenzahlen der Terme nach Gieseler und Grotrian in Tabelle 6 benutzt. Gleichartige Terme sind durch Zufügung von × und × × nach abnehmender Termgröße unterschieden, z. B. $3d_2$, $3\overset{\times}{d}_2$, $3\overset{\times\times}{d}_2$.] Es ergibt sich folgendes:

1. Die Richtigkeit der Paulischen Voraussage hinsichtlich der $g$-Werte der $p$-Terme ist völlig erwiesen. Nach ihren Zeemaneffekten

[1]) l. c. S. 20.
[2]) l. c. S. 386.

sind erkannt: zwei Terme $2p_0$ mit $g = 0/0$, ein Term $p_1$ mit $g = 3/2$ (1,501 beob.), zwei Terme $p_2$ mit $\Sigma g = 5/2$. Die theoretisch nicht angebbare Aufteilung dieser Summe 5/2 ist empirisch bestimmt zu

$$\begin{aligned} g_1 &= 1{,}269 \qquad j = 2, \\ g_2 &= 1{,}230 \qquad j = 2, \\ \Sigma g &= 2{,}499 \end{aligned}$$

Der bislang zweifelhafte $p_0$-Term ($2p_0$) ist durch Gieseler und Grotrian durch die Kombinationen $2p_0 - ms$ ($m = 3$ bis 12) und $2p_0 - md_1$ ($m = 4$ bis 13) sichergestellt worden [1]. Der beobachtete Zeemaneffekt von 5005 Å.-E. ($2p_0 - 3d_1$ in Tabelle 6 und Tabelle 4, Nr. 3) bestätigt die innere Quantenzahl $j = 0$.

2. $s$-Terme. Beobachtet ist:

$$\begin{aligned} 2s_1 \quad g &= 1{,}338 \qquad (\sim 4/3) \\ 3s_1 \quad g &= 1{,}304 \qquad (\sim 39/30) \\ \text{Diff.}\ \Delta g &= 0{,}034 \qquad (\sim 1/30). \end{aligned}$$

Wir finden somit unzweifelhaft eine Änderung von $g$ mit der Laufzahl $n$. Diese Verletzung der Prestonschen Regel ist von der Theorie bei den Multipletts höherer Stufe vorausgesehen für die $g$ der verzweigten Terme.

Tabelle 6 enthält von $s$-Termen nur die Folge $ms_1$. Das Vorhandensein wenigstens eines weiteren $s$-Terms ($s_0$) wird durch den Zeemaneffekt der starken Linie 3683 Å.-E. nahegelegt, welche in Tabelle 6 nicht enthalten ist. H. Sponer [2]) gibt Gründe dafür an, sie mit 2443 und 2189 Å.-E. als zu einer Folge gehörig aufzufassen. Nach Tabelle 4 (Nr. 9 und 23) haben 3683 und 2443 beide als Zeemaneffekt den gleichen Typus $3/2\,a$ (2189 war im Zeemaneffekt nicht erkennbar). Die Sponersche Deutung wird also durch den Typus 2443 stark gestützt. Nach Tabelle 6 wären somit folgende $2p_1 - ns_0$-Kombinationen vorhanden:

$$\begin{aligned} 3683 &= 2p_1 - 2s_0 \qquad (2s_0 = 24863) \\ 2443 &= 2p_1 - 3s_0 \qquad (3s_0 = 11097) \\ 2184 &= 2p_1 - 4s_0 \qquad (4s_0 = 6335). \end{aligned}$$

Die Schwingungsdifferenz $2s_1 - 2s_0$ ist $328\ \text{cm}^{-1}$. Diese Differenz ist von K. W. Meissner [3]) im roten und ultraroten Bleispektrum mehrfach festgestellt, die bezüglichen Linien würden also von den Termen $2s_1$ und $2s_0$ ausgehen. Daß 3683 nicht, wie bisher zumeist angenommen, von $2s_1$ ausgehen kann, ist durch den Zeemaneffekt zweifelsfrei festgestellt.

---

[1]) l. c. Tabelle 7.

[2]) l. c. S. 23.

[3]) Ann. d. Phys. 71, 1351, 1923.

Eine Unsicherheit bleibt hinsichtlich der Deutung des Terms 11635 in Tabelle 6, der von H. Sponer als $s$- oder $d$-Term bezeichnet wird ($s, d$). Dieser Term soll zu der Folge gehören:

$$\begin{aligned} n x &= 11635 \\ (n+1) x &= 6635 \\ (n+2) x &= 4285 \end{aligned}$$

und ist durch die Kombinationen gestützt:

$$\begin{aligned} 2 p_1 - \quad\quad n x &= 2203{,}41 \text{ Å.-E.} \\ 2 p_2 - (n+1) x &= 3150{,}80 \;\; \text{„} \\ 2 p_1 - (n+2) x &= 2094{,}88 \;\; \text{„} \end{aligned}$$

Diese Folge ist sehr unsicher. Zunächst scheidet 2203 aus, da diese Linie den Zeemantypus von $D_2$ zeigt und $Pb^+$ zugehört, die beiden anderen Linien waren im Zeemaneffekt nicht zu beobachten. Eine Entscheidung, ob es sich hier um eine $s$-Folge handelt, ist aus den wenigen Linien kaum zu gewinnen (das Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Schärfe von $s$- und $d$-Kombinationen versagt gleichfalls, da die $d$-Kombination des Bleibogens nicht merklich diffuser ist als die $s$-Kombinationen). Wir möchten den Term 11635 als einen $d$-Term auffassen, können zur Stütze aber nur anführen, daß dann und nur dann sich einfache rationale $g$-Summen sowohl für die $s$- wie für die $d$-Terme ergeben. Zusammenfassend ist hinsichtlich der $s$-Terme also zu sagen, daß mindestens zwei $s$-Terme ($s_0$ und $s_1$) vorhanden sind mit den $g$-Werten 0/0 und 4/3, deren $\Sigma g_s = 4/3$ ist. Die $\Sigma g_s$ wäre bei Blei demnach nicht ganzzahlig[1]). Für die Glieder $2 s_1 \rightarrow 3 s_1$ ist eine Abnahme von $g$ von $40/30 \rightarrow 39/30$ beobachtet, somit bliebe auch die $\Sigma g_s$ mit wachsendem $n$ nicht konstant.

3. $d$-Terme. Die Deutung des Terms $X_1 = 10383$ mit $g = 1{,}131$ und $j = 1$ ist unsicher[1]), aber der Zeemaneffekt scheint einen Anhalts-

---

[1]) $\Sigma g_s$ würde auch dann nicht ganzzahlig, wenn der ($sd$)-Term $\nu = 11635$ als $s_2$-Term aufgefaßt wird; dann würde $\Sigma g_s = 4/3 + 3/2 = 17/16$. Herr Grotrian macht mich freundlicherweise darauf aufmerksam, daß nach seiner und Frl. Gieselers Ansicht nicht nur der Term 10383, sondern auch 11635 möglicherweise den $s$-Termen zuzuzählen sei ($^1P_1$ und $^3P_2$ des Schemas von Hund, ZS. f. Phys. **34**, 301, 1925). Für diesen Fall folgt nach Tabelle 6: $\Sigma g_s = 3{,}965$, d. h. $4 - 0{,}035$, wobei der „Rest" 0,035 wieder $\approx 1/30$ ist. Also ist auch für die volle Zahl von vier $s$-Termen $\Sigma g_s$ nicht genau ganzzahlig; immerhin fügen sich bei dieser Zuordnung die beobachteten $g$-Werte annähernd in das $s$-Schema der Tab. 2 a, nämlich $g$ von:

$$s_0 = \frac{0}{0}, \quad s_2 = 1{,}496 \approx 3/2, \quad s_1 = \left\{ \begin{matrix} 1{,}338 \\ 1{,}131 \end{matrix} \right\} \Sigma = 2{,}469 \sim 5/2.$$

Wir möchten aber diese Deutung doch noch nicht für so sicher halten, daß sie jede andere ausschließt.

punkt zu geben: nach Tabelle 5 ergänzt $g = 1{,}131$ den $g$-Wert 0,864 des Terms 13754 ($3\,d_1$) zu $\Sigma g = 2$. Dies spricht dafür, daß beide Terme gleichartig sind. Andererseits sind die Terme $3\,d_1$ (13754) und $3\,\overset{\times}{d}_2$ (13763) artgleich wegen der gegenseitigen magnetischen Störung der Linien 2614 und 2613 (Tabelle 4, Nr. 19 und 20; der Schluß, daß Termen, die sich gegenseitig stören, gleiches $K$ zukommt, ist zwingend). Dann ist aber der Term $X_1 = 10383$ gleichfalls ein $d$-Term. Somit ergäben sich im ganzen sechs $d$-Terme, die in Tabelle 7 mit ihren $g$-Werten zusammengestellt sind.

Tabelle 7.

Die $g$-Werte der $d$-Terme von Blei.

| | $g$ beobachtet | Rationale Deutung der $g$ | |
|---|---|---|---|
| $3\,d_1$ . . . . . | 0,864 | $52/60 = 0{,}867$ | |
| $3\,\overset{\times}{d}_1$ . . . . . | 1,131 | $68/60 = 1{,}133$ | |
| $\sum\limits_{\text{für } j=1} g$ . . . . | 1,995 | $120/60 = 2{,}000$ | $= \frac{12}{6}$ |
| $3\,d_2$ . . . . . | 0,797 | $4/5 = 0{,}800$ | |
| $3\,\overset{\times}{d}_2$ . . . . . | 1,247 | $5/4 = 1{,}250$ | |
| $3\,\overset{\times\times}{d}_2$ . . . . . | 1,496 | $3/2 = 1{,}500$ | |
| $\sum\limits_{\text{für } j=2} g$ . . . . | 3,540 | $213/60 = 3{,}550$ | $= \frac{21}{6} + \frac{1}{20}$ |
| $3\,d_3$ . . . . . | 1,116 | $67/60 = 1{,}117$ | $= \frac{7}{6} - \frac{1}{20}$ |
| $\sum\limits_{\text{für alle } j}\sum g$ . . . | 6,651 | $400/60 = 6{,}667$ | $= \frac{40}{6}$ |

Ob mit diesen 6 $d$-Termen der Tabelle 7 die Gesamtzahl der $d$-Terme erreicht ist, bleibt fraglich, jedenfalls ist $\Sigma g_d$ der Tabelle 7 gleichfalls nicht ganzzahlig[1]). Zeemaneffektbeobachtungen für $n = 4$ liegen nicht vor, so daß über die Konstanz der $g$-Werte mit wachsendem $n$ nichts ausgesagt werden kann.

Wenn man mittels Tab. 7 das Schema von Tabelle 2 ergänzt, führt dies zu Tabelle 8.

[1]) Auch dann nicht, wenn man die Terme 10383 und 11635 den $s$-Termen zurechnet. In diesem Falle kommt

$$\Sigma g_d = \frac{400}{60} - \frac{158}{60} = \frac{242}{60} = 4 + \frac{1}{30}.$$

Tabelle 8.

$g$- und $j$-Werte der $s$-, $p$- und $d$-Terme des Bleies nach Tab. 6.

| | $j$ / $J$ \ $K$ | 0<br>1/2 | 1<br>3/2 | 2<br>5/2 | 3<br>7/2 | $\Sigma g$ | Zerlegung von $\Sigma g$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $s$ . . . . . . | 1/2 | 0/0 | 4/3 | — | — | 4/3 | 1 + 1/3 |
| $p$ . . . . . | 3/2 | 0/0 0/0 | 3/2 | $\frac{37}{30}$ $\frac{38}{30}$ | — | 4 | 3 + 3/3 |
| $d$ . . . . . | 5/2 | — | $\frac{13}{15}$ $\frac{17}{15}$ | 4/5 3/2 5/4 | $\frac{67}{60}$ | $\frac{20}{3}$ | 5 + 5/3 |
| | | | | | | 12 | 9 + 9/3 |

Zu Tabelle 8 ist vorab zu bemerken, daß ihre zahlenmäßigen Unterlagen von nicht geringerer Exaktheit sind, als sie bei den zuverlässigsten Messungen erreicht wurde, welche die Grundlage für Landés $g$-Formel geliefert haben. Aber die Gültigkeit des $g$-Schemas von Tabelle 8 steht und fällt mit der oben getroffenen Zuordnung der $K$ zu den Termen von Tabelle 6 und der Vollständigkeit dieses Termsystems. Unter diesem Vorbehalt kann man als Inhalt der Tabelle 8 aussprechen:

1. Paulis Voraussagen hinsichtlich der Zahl der $p$-Terme und ihrer $g$-Werte sind bestätigt.

2. Ebenso wie die Anzahl 5 der $p$-Terme $= \frac{1}{2}$ der Anzahl der $p$-Terme des 1335-Systems ist (Tabelle 2, Neon), wäre danach auch die der $s$- und $d$-Terme halb so groß, wie bei dem 1335-System (2 und 6 bei Pb gegen 4 und 12 beim 1335-System, Tabelle 2).

3. Die $g$-Summen der $s$-, $p$- und $d$-Terme sind rational, sie verhalten sich wie 1 : 3 : 5 (d. h. wie die $K$) und sind numerisch:

$$\Sigma g_s = 1 + 1/3, \quad \Sigma g_p = 3 + 3/3, \quad \Sigma g_d = 5 + 5/3\,[1]).$$

4. Die $\Sigma\Sigma g = 12$ der $(s\,p\,d)$-Terme ist ganzzahlig, die $\Sigma g_s = 4/3$ und $\Sigma g_d = \frac{20}{3}$ ist dagegen nicht ganzzahlig. Hierin liegt eine ernste Schwierigkeit, denn es folgt daraus, daß auch die „permanenten $g$-Summen" ($m . \Sigma g$ für jedes $K$ über alle $J$ summiert) ebenfalls unganzzahlig sind. Es ergeben sich für die permanenten $g$-Summen nach Tabelle 8 folgende Zahlenwerte.

Das „Permanenzprinzip der $g$-Summen" von Pauli verlangt, daß diese Summen beim Übergang zum starken Felde erhalten bleiben. Im starken Felde hat man bisher regelmäßig ganzzahlige Zeemanterme gefunden.

[1]) Beobachtet: 1,338, 4,000, 6,651. Verhältnis: 1 : 2,99 : 4,97.

Diese Regel würde hier, falls die $g$-Summen permanent bleiben, durchbrochen sein. Also wäre im Falle des Bleispektrums entweder das Permanenzprinzip der $g$-Summen ungültig, oder der Verwandlungstypus im starken Felde (totaler Paschen-Backeffekt) wäre kein Lorentz-Triplett, sondern ein anomaler Typus (und zwar ein symmetrischer von großer Komponentenzahl mit der Besonderheit, daß die Abstände benachbarter Komponenten nicht mehr durchgängig gleiche sind. Eine Andeutung dafür, daß solches möglich ist, glauben wir in den eigenartigen Zeemantypen gewisser enger Bi-Multipletts sehen zu dürfen, welche die erwarteten Eigenschaften zeigen, vgl. Back-Landé, „Zeemaneffekt und Multiplettstruktur", Springer 1925, Tafel II, Bild 32 bis 34).

Vielleicht darf man aber umgekehrt in den nicht ganzzahligen $g$-Summen der Tab. 8 ein Anzeichen erkennen, daß die Zahl der beobachteten $s$- und $d$-Terme noch nicht vollständig ist. Auch dann verliert Tab. 8 ihre wesentliche Bedeutung nicht, welche darin besteht, daß ein höchst einfacher rationaler Zusammenhang aller beobachteten $g$-Werte des Bleispektrums in ihr zum Ausdruck kommt. Wie schon bei der Diskussion des Ne-Spektrums hervorgehoben, sind bei den Multipletts höherer Stufe theoretisch teils rationale, teils irrationale $g$-Werte zu erwarten. Es ist selbstverständlich, daß man in den Grenzen der Meßfehler für die irrationalen $g$ immer eine rationale Näherung angeben kann; zu hinreichend genauer Darstellung irrationaler $g$ würden Brüche von großem Nenner zu wählen sein, die dann in keiner einfachen Beziehung zu den rationalen Termbrüchen desselben Spektrums stehen. Gerade das Gegenteil dieser Erwartung findet sich nun bei Blei und Neon, nämlich eine besonders einfache rationale Beziehung zwischen den kleinen und großen Nennern der Termbrüche: Ordnen wir die $g$-Werte der Tabelle 5 nach kleinen und großen Nennern, so ergibt sich Tabelle 9.

Tabelle 9.

„Rationale" und „irrationale" $g$-Werte des Bleies.
(Kleine und große Rungesche Zähler und Nenner).

| | $2s_0$ | $2s_1$ | $2p_0$ | $2\overset{\times}{p}_0$ | $2p_1$ | $2p_2$ | $2\overset{\times}{p}_2$ | $3d_1$ | $3\overset{\times}{d}_1$ | $3d_2$ | $3\overset{\times}{d}_2$ | $3\overset{\times\times}{d}_2$ | $3d_3$ | Hauptnenner |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| „Rationale" $g$ . . . | 0/0 | 4/3 | 0/0 | 0/0 | 3/2 | — | — | — | — | 4/5 | 5/4 | 3/2 | — | 60 |
| „Irrationale" $g$ . . | — | — | — | — | — | $\frac{38}{30}$ | $\frac{37}{30}$ | $\frac{13}{15}$ | $\frac{17}{15}$ | — | — | — | $\frac{67}{60}$ | 60 |

Auf Grund von Tabelle 9 behaupten wir, daß die Wahl des Nenners für die „irrationalen" $g$ vorgeschrieben ist durch die „rationalen" $g$:

deren Hauptnenner ist der Hauptnenner der „irrationalen" $g$ (in Tabelle 9 ist der Hauptnenner $60 = 3.4.5$, die Zahlen 3, 4, 5 sind aber die Nenner der „rationalen" $g$ von Blei). Hierin liegt eingeschlossen, daß die „rationalen" $g$ zu den „irrationalen" in Wahrheit in einem rationalen Verhältnis stehen, d. h. daß sie selbst rational sind.

Die Theorie sieht für die „verzweigten" Terme der höheren Multipletts eine Änderung von $g$ mit der Termlaufzahl $n$ voraus (Verstoß gegen Satz I der Prestonschen Regel: „$g =$ konst. für alle $n$"). Eine solche Änderung $\Delta g$ für den Übergang $2s_1 \rightarrow 3s_1$ ist in Tabelle 4 und 5 empirisch festgestellt, und zwar ist die Sprunggröße $\Delta g \approx \frac{1}{2.3.5}$. Vielleicht darf man darin eine Andeutung sehen, daß auch diese Änderung $\Delta g$ in rationalen Sprüngen erfolgt.

Daß auch Satz II der Prestonschen Regel („homologe Elemente haben gleichen Zeemaneffekt") bei der Bleigruppe nur beschränkt gilt, folgt aus Beobachtungen des Zeemaneffekts von Sn, welcher überwiegend von dem des Blei abweicht (eine Mitteilung darüber ist in Vorbereitung).

Verfasser durfte sich bei der experimentellen Untersuchung namhafter Unterstützung von seiten der Helmholtzgesellschaft erfreuen, wofür er seine Dankbarkeit angelegentlichst zum Ausdruck bringt. In gleicher Weise möchte er Herrn Gerlach für die Überlassung aller wünschbaren Hilfsmittel und Herrn Landé für sein freundliches Interesse herzlich danken.

# Einige kritische Bemerkungen zu der Stintzingschen Atomkernbauhypothese.

Von **Richard Reinicke** in Danzig-Langfuhr.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1926.)

**Für die Edelgase wird ein erweitertes Kernbauschema angegeben, für das die Tetraederzahlenreihe ebenfalls gilt und in dem die Heliumkomplexe als gesonderte Untereinheiten auftreten. Die Zwischenräume entsprechen dem Stintzingschen Kohlenstoffschema. Auch für sie gilt die Tetraederreihe. Neon- und Eisenschema sind identisch; dagegen besteht möglicherweise ein besonderer Palladiumtypus. — Nicht Symmetriegesichtspunkte sind maßgebend für die Aufeinanderfolge der Elemente. — Die Gruppe $H_3$ spielt eine besondere Rolle neben der Heliumeinheit — Der von Stintzing aufgedekte Parallelismus zwischen Atomzahlen und Tetraederreihe macht auch für die Elektronenhülle tetraedrischen Anfbau wahrscheinlich.**

Vor einiger Zeit hat Hugo Stintzing[1]) Gedanken über einen möglichen Aufbau der Atomkerne veröffentlicht, die vielleicht geeignet sind, in ihren Folgerungen eine Entwirrung der Rätsel der Quantentheorie anzubahnen. Er macht auf einen in der Tat höchst merkwürdigen Zusammenhang aufmerksam zwischen der Tetraederreihe 1, 4, 10, 20, 35, 56, 84 ... einerseits und den Ordnungszahlen sowie den Astonschen Massenzahlen für die einzelnen Familienglieder des periodischen Systems der Elemente anderseits[2]). Auf Grund dieser Beziehungen nimmt er an, daß alle Atomkerne nach Tetraedersymmetrie aus Proutschen Protonen aufgebaut seien, und gibt die Schemata für die Gesamtheit der Elemente einschließlich aller bisher bekannten Isotopen wieder.

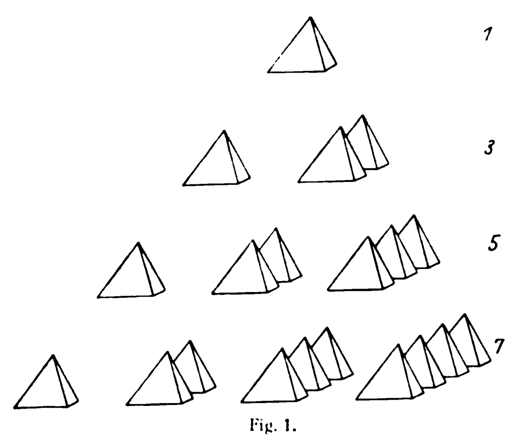



Fig. 1.

---

[1]) ZS. f. Phys. 34, 686, 1925.

[2]) Beiläufig bemerkt sei, daß die Periodizitätsreihe 2, 8, (8), 18, (18), 32 ne arithmetische Reihe dritter Ordnung vorstellt, wie der Verfasser wiederholt sondern eine solche zweiter Ordnung.

Seine Ausführungen würden meines Erachtens überzeugender wirken, wenn er darauf hingewiesen hätte, daß die Tetraederzahlenreihe nicht nur für die in seiner Fig. 1 dargestellte dichtgepackte dreiseitige Pyramide gilt, sondern auch für die in meinen nachfolgenden Fig. 1 und 2 in derselben Weise anschaulich gemachte weitläufige Packung, wobei in Fig. 2 die schraffierten Dreiecke leer bleibende Felder sein sollen und nur die schwarzen Dreiecke Tetraedergrundfächen repräsentieren.

Die nebenstehenden Zahlen numerieren einfach die einzelnen Stockwerke. Modellmäßig läßt sich das Ganze etwa aus Papptetraedern gleicher Größe aufbauen, wobei die geradzahligen Zwischenetagen einfach durch gleich hohe Schachteln abgestützt werden. Stintzing selber erwähnt gelegentlich, daß er die Tetraeder nur als begriffliche Zusammenfassungen

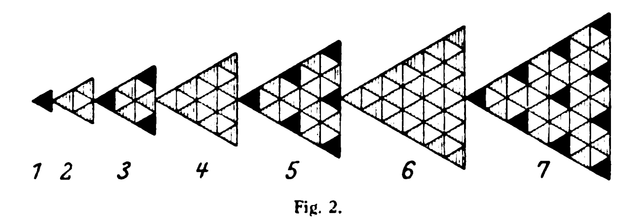
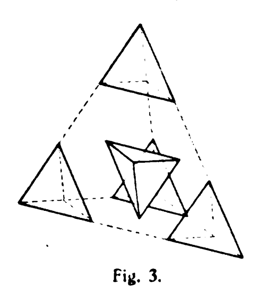



Fig. 2.

von je vier Protonen angesehen wissen will und daß im übrigen die einzelnen Protonen in den Kanten des großen Tetraeders in gleichen Abständen fixiert sein sollen. In dieser Einschränkung scheint nach seinen früheren Ausführungen eine gewisse Willkür zu liegen, die durch mein eben erwähntes erweitertes Modell sofort beseitigt wird. Gerade der immer gleich bleibende Abstand zwischen den einzelnen Bausteinen nicht nur in den Kanten, sondern überhaupt ganz allgemein scheint mir das Wesentliche an dem ganzen Aufbau zu sein, und diese Bedingung kommt erst in der Darstellungsweise meiner Fig. 1 und 2 so recht zum Ausdruck. Bei derartiger Verteilung der wirkliche Heliumeinheiten bedeutenden Tetraeder, deren Ecken also die Protonen vorstellen, liegen zwischen den einzelnen Körpern verhältnismäßig große leere Räume von der Gestalt des Stintzingschen Kohlenstoffschemas, also eines durch ein Gegentetraeder derartig abgestumpften Tetraeders, daß sämtliche 18 Körperkanten gleich lang sind. Damit aber, und das ist ein weiterer wesentlicher Vorzug meines Modells, tritt dieses Kohlenstoffschema nicht mehr wie bei Stintzing als ein besonderes ordnendes Prinzip auf, das aus dem bisherigen Rahmen heraus fällt, sondern fügt sich in das Ganze harmonisch ein.

Übrigens läßt das aufgebaute Anschauungsmodell deutlich erkennen, daß auch für den Kohlenstoffkörper die Tetraederreihe gilt, ja er weist gegenüber dem gewöhnlichen Tetraeder den Vorzug auf, daß sich beim Zusammenbau zu dem nächst größeren geometrisch ähnlichen Körper zwischen je vier Gebilden dieser Art ein Zwischenraum befindet, den ein fünftes genau ausfüllt. Das ist insofern günstig, als hiermit die von der Tetraederreihe abweichende Neonzahl 5 ohne weiteres plausibel wird.

Das bei Stintzing in Fig. 2 gebrachte Neonschema kann nach den obigen Darlegungen nicht zutreffend sein, da hierbei die Innehaltung gleicher Abstände zwischen allen Protonen, nicht nur, wie er es zu wollen scheint, zwischen den Kantenprotonen, unmöglich ist. Dagegen erledigt sich die Aufgabe bei loser Packung nach Art der Etagen 1 bis 3 meiner Fig. 1 und 2 mit größter Leichtigkeit dahingehend, daß sich das fünfte Tetraeder, wie meine Fig. 3 angibt, unserer Grundforderung entsprechend genau symmetrisch einlagern läßt.


Fig. 3.

Seine Ecken liegen danach in den Mitten der vier regelmäßigen Sechsecke des Kohlenstoffkörpers. Über das $Ne_{22}$ spricht sich Stintzing nicht aus, will es vielmehr in einer in Aussicht gestellten ausführlicheren Arbeit behandeln, weshalb es auch hier übergangen sei.

Das Argon gewinnt er durch Umbau von vier weiteren Tetraedern um das Neon herum. Es ist in der Tat möglich, die sämtlichen neu hinzukommenden 16 Protonen wiederum tetraedrisch in genau gleichen Abständen unterzubringen. So ergibt sich das $Ar_{36}$, und es muß merkwürdig erscheinen, daß Stintzing das andere Argonisotop, das der Menge nach vorherrscht, seiner Isotopentheorie zuliebe durch Anordnung der vier weiteren Protonen in den Mittelpunkten der vier Umbautetraeder entstehen läßt und damit das Gesetz des gleichen Protonenabstandes durchbricht, obwohl er selber in seiner Tabelle 2 darauf aufmerksam macht, daß das erforderliche Heliummultiplum 10 genau der Tetraederreihe entspricht. Es liegt also an sich gar kein Bedenken vor anzunehmen, daß das $Ar_{40}$ nicht auf Grund des Schalenprinzips zustande kommt, sondern durch einfachen Etagenanbau genau nach Art der Stockwerke 1 bis 5 meiner Fig. 1 und 2. Im Gegensatz zum $Ne_{20}$ und zum $Ar_{36}$ hätten wir also beim $Ar_{40}$ kein zentrales Tetraeder. Die geschilderte Konstellation weist zudem den großen Vorzug auf, daß aus ihr das Eisen auf einfachste Weise so hervorgeht, daß, wie vorhin beim Neon in Fig. 3

einmal, hier viermal ein Tetraeder einzubauen möglich ist. Es gibt also gar keinen besonderen Eisentypus; dieser läßt sich vielmehr auf das Neonschema zurückführen.

Schon diese Tatsache allein scheint es mir zu rechtfertigen, daß nicht, wie Stintzing es tut, an der einmal bewährten Schalenumbauvorstellung durchgängig festgehalten wird, die ihn weiter für das Krypton zu der Multiplumzahl 19 führt, obwohl bisher kein Isotop der Masse $4 \times 19$ bekannt ist und die Tetraederreihe die Zahl 20 fordert. Dagegen geht aus $Ar_{40}$ in Übereinstimmung mit dieser Reihe durch Unterbau einer weiteren Doppeletage mit in diesem Falle zehn Heliumeinheiten direkt das in den Fig. 1 und 2 in allen Einzelheiten dargestellte $Kr_{80}$ hervor, wenigstens eine von den durch Aston wirklich gefundenen Isotopenmassen.

Ebenso würde sich für Xenon und Niton durch weiteren regelmäßigen Unterbau von 15 bzw. noch außerdem 21 Tetraeder enthaltenden Doppeletagen eine besser befriedigende Anlehnung an die Tetraederzahlenreihe ergeben.

Völlig neu ist die Schaffung einer Zwischenstation zwischen je zwei aufeinander folgenden Edelgasen nach Art des Kohlenstofftyps. Nur müßte, wie bereits oben auseinandergesetzt wurde, das Grundtetraeder in ganz bestimmter Weise durch das Gegentetraeder abgestumpft sein, um nicht gegen das aufgestellte allgemeine Bauprinzip zu verstoßen. Nebenbei bemerkt, fügt sich das neue Kohlenstoffmodell, das an die Stelle des herkömmlichen einfachen Tetraeders tritt, in den Tatsachenbestand der organischen Chemie recht gut ein.

Im Gegensatz zu diesem glücklichen Gedanken aber sehe ich ziemliche Willkür und Unzweckmäßigkeit dazu in der Art und Weise, wie die noch vorhandenen Lücken zwischen den bisher erwähnten Haltepunkten in der Elementenfolge durch Stintzing ausgefüllt werden. Er glaubt der jeweils unterzubringenden Dreizahl am besten durch schrittweises Besetzen der drei Symmetrieachsen zu entsprechen. Bedenklich erscheint mir vor allem der nach seiner Darstellung beim Übergang vom Bor zum Kohlenstoff notwendige Sprung, während doch das Bor bekanntlich in seinen Wasserstoffverbindungen eine weitgehende Analogie mit dem Kohlenstoff aufweist. Besser und zugleich einfacher den Tatsachen gerecht wird man meines Erachtens durch die Annahme, daß der Übergang vom Helium zum Kohlenstoff ganz stetig vor sich geht in der Weise, daß beim Lithium zunächst eine Tetraederecke abgebaut und als Ersatz dafür eine Dreierfläche aufgesetzt wird, daß dasselbe Verfahren

beim Beryllium an einer zweiten Heliumecke, beim Bor an der dritten und endlich beim Kohlenstoff an der vierten Ecke sich wiederholt, wobei sich der bereits mehrfach erwähnte Kohlenstoffkörper durchaus folgerichtig als letzte Stufe ergibt. Die Isotopen lassen sich dabei mindestens ebenso konsequent unterbringen.

Der gleiche allgemeine Gesichtspunkt würde gelten für die Abwandlung des Kohlenstoffs zum Neon, nur in umgekehrter Reihenfolge. Beim Stickstoff erfolgt somit Wiederanbau erst einer Ecke bei gleichzeitiger Vorbereitung der Neoninnenpackung; beim Sauerstoff haben wir Ausbau der zweiten Ecke bei fortschreitender Innenkonstellation, beim Fluor Aufsetzen der dritten und endlich beim Neon Formierung der vierten und letzten Ecke unter Vollendung des Innengerüstes. Wir bekommen auf diese Weise eine völlig kontinuierliche Folge von unsymmetrischen Gebilden zwischen je zwei symmetrischen Edelgastypen, wohingegen bei Stintzing durchgehende Symmetriegesichtspunkte maßgebend sind. Meine Auffassung scheint mir vor allem den Vorzug zu besitzen, daß sie ein Verständnis eröffnet für die Existenz der sogenannten homöopolaren Verbindungen, die danach eben nur bei an sich unsymmetrischen Atomen auftreten. Auch die lange umstrittene Valenzfrage dürfte sich unschwer in den ganzen Zusammenhang einfügen lassen, natürlich im Gegensatz zu Kossel nur im Sinne gerichteter Valenzen.

Die eigentliche tiefere Ursache dafür, daß es solch unsymmetrische Atome überhaupt gibt, ist wohl darin zu sehen, daß die an den abgestumpften Ecken auftretende Gruppe $H_3$ eine Art untergeordneter Einheit beim Atombau bildet neben der außerordentlich stabilen höheren Heliumeinheit. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint auch die Tatsache des Vorhandenseins einer zweiten Achterreihe im System der Elemente plausibel. Die drei für das Natrium zu dem Neon neu hinzukommenden Protonen lagern sich, immer unter Einhaltung gleicher Abstände, über eine Sechserfläche des in Fig. 3 dargestellten Neons. Beim Magnesium geschieht das gleiche bei einer zweiten Sechserfläche usw., bis beim Silicium über jeder früheren Neonfläche eine neue Dreierfläche liegt, so daß das Siliciumkernmodell rein äußerlich betrachtet dieselbe Konfiguration zeigt wie das Kohlenstoffatom, ihm aber nur spiegelbildlich ähnlich ist. Über Phosphor, Schwefel und Chlor führt dann genau wie bei der parallelgehenden ersten Achterreihe der Weg zum $Ar_{36}$.

Das Kalium leitet sich von dem $Argon_{40}$ ab, indem bei diesem eine Ecke abgeschlagen erscheint, beim Calcium geschieht dasselbe an einer zweiten Ecke usw. Gleichzeitig erfolgt die Vorbereitung der Innen-

packung des Eisentypus, der schon an anderer Stelle erwähnt worden ist. Titan, Vanadium, Chrom und Mangan mit ihren bekannten chemischen Beziehungen zum Eisen bzw. Stahl erscheinen gewissermaßen als noch unvollkommene Vorstufen zu diesem selbst. Der Ferromagnetismus muß irgendwie mit der Innenpackung zusammenhängen.

Von der Eisentriade führt der Weg zum Krypton, indem schrittweise die vier Ecken abgebaut und später wieder angelagert werden unter gleichzeitigem allmählichen Verschwinden der dichten Innenpackung, so daß wir von den schweren Metallen über Arsen und Brom endlich folgerichtig zu dem vollständig „aufgelockerten" Edelgase der Fig. 1 und 2 gelangen.

Vom Krypton werden wieder die Ecken abgeschlagen unter gleichzeitigem Neuauftreten einer sich zunächst langsam anbahnenden Innen-

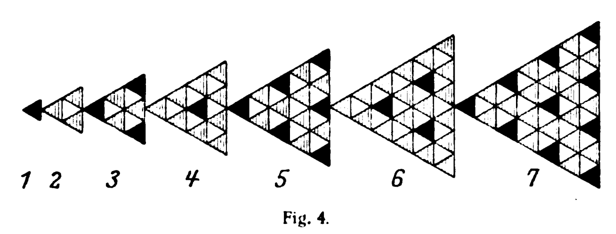



Fig. 4.

packung, die in der Palladiumtriade fertig ausgebildet ist. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder die Einlagerung der neuen Heliumkörper erfolgt in derselben Weise wie beim Neon bzw. beim Eisen: dann können im ganzen $1 + 3 + 6 = 10$ solcher Gebilde in den vorhandenen zehn großen Hohlräumen untergebracht werden. Oder aber, und verschiedene Anzeichen sprechen eher dafür, es tritt der in Fig. 4 veranschaulichte neue vollkommen symmetrische Edeltyp auf, bei dem in der vierten und sechsten Etage nur vier neue Bausteine verankert sind.

Die nächste Periode bietet insofern prinzipiell etwas Neues, als sich hier die 14 Metalle der seltenen Erden in den Rahmen einfügen müssen. Hierfür und für die bald danach fällige Platintriade sind im ganzen $1 + 3 + 6 + 10 = 20$ Plätze vom Eisen- bzw. Neontyp vorhanden, während nach dem in Fig. 4 veranschaulichten Palladiumschema $1 + 3 + 6 = 10$ Tetraeder eingeschaltet werden könnten. Dabei ist Stintzing übrigens ein kleiner Rechenfehler untergelaufen. Er läßt nämlich die Gruppe der seltenen Erden mit der Ordnungszahl 62 beginnen und mit 75 enden. An die richtigen Plätze kommt sie durch Verschiebung um eine Tetraedereinheit nach oben.

Erwähnt sei in diesem Zusammenhang nur noch, daß das Abbrechen der Elementenreihe mit dem Uran insofern motiviert werden könnte, als vielleicht das Protonengerüst eine neue gerade an dieser Stelle sich einschiebende Innenpackung, die mit dem noch unbekannten Element 87 einsetzt, nicht mehr verträgt und infolgedessen auseinander fällt. Auch die in der Radioaktivität sich bereits ankündigende Unbeständigkeit der höheren Glieder des Systems wird auf diese Weise unmittelbar verständlich, besonders auch hinsichtlich der Rolle, die der bereits präformiert vorhandene Heliumkomplex dabei spielt.

Wenn Stintzing gelegentlich der Besprechung des Kohlenstoffschemas nebenher die Ansicht äußert, daß „bei normaler Kettenbildung sich zwei C-Atome so aneinander lagern, daß sie an ihrer Bindungsstelle im Kosselschen Sinne die Edelgaskonfiguration, hier die eckenerfüllte Tetraederform, erlangen, indem ihr geometrischer Berührungspunkt in die Tetraederecke fällt“, so wird man ihm hierin auf keinen Fall folgen können. Es ist doch nach allen bisherigen Erfahrungen im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß an den gewöhnlichen chemischen Reaktionen die Kerne in dieser Weise direkt beteiligt sind!

Zum Schluß macht Stintzing noch ausdrücklich darauf aufmerksam, daß seine Arbeit rein zahlenmäßig von dem Aufbau der Atommassen in den Kernen handle und zu einem Atommodell alle Annahmen über die Kräfte fehlen. Immerhin deutet er grundsätzlich wenigstens einen Weg an, wie sich seine Hypothese möglicherweise unter Zuhilfenahme von das an sich labile Protonengebäude stabilisierenden, kreisenden Elektronen an die Bohrsche Atomplanetentheorie würde anschließen lassen. Danach scheint er unter keinen Umständen geneigt zu sein, die bisherigen Ellipsenbahnvorstellungen fallen zu lassen. Sollte er sich aber hier nicht einer Inkonsequenz schuldig machen? Wenn die Ordnungszahl gleich der Kernladungszahl gleich der Anzahl der äußeren Elektronen ist[1], und daran zu zweifeln liegt nach allen bisherigen Erfahrungen nicht die geringste Veranlassung vor, so führen meines Erachtens die schönen Beziehungen seiner Tabelle 1 mit gebieterischer Notwendigkeit in erster Linie zu der Folgerung, daß auch die Elektronenhülle tetraedrischen Aufbau zeigen muß. Diesen nächstliegenden Schluß aber zieht Stintzing nicht.

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. 1924, S. 76.

# Zur Theorie der Feinstruktur der Spektrallinien.

Von **M. Bronstein** in Kiew.

(Eingegangen am 3. April 1926.)

**Auf Grund einer dem Einsteinschen Gesetz von der Trägheit der Energie genügenden Annahme über die Abhängigkeit der Ruhmassen des Kerns und des Elektrons von deren gegenseitiger Entfernung ist für die relativistische Feinstrukturaufspaltung der Spektrallinien eine Formel abgeleitet. Diese Formel weicht von der Sommerfeldschen Formel nur durch einen Faktor ab, der sich sehr wenig von 1 unterscheidet.**

In einer früheren Arbeit[1]) habe ich ein einfaches Beispiel der Bewegung eines Elektrons im elektrostatischen Felde behandelt im Sinne einer Dynamik, die dem Gesetz von der Trägheit der Energie genügt und auf die Annahme gegründet ist, daß die Summe der Massen eines mechanischen Systems gleich ist der Energie dieses Systems geteilt durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit. Eine solche Dynamik entspricht aufs beste einer Vorstellung der Masse, die in keiner stetigen Weise über das elektromagnetische Feld verteilt ist, sondern in materiellen Körpern (d. h. in den Elektronen und Protonen) und in den von ihnen ausgestrahlten Lichtquanten konzentriert ist; denn in dieser Vorstellungsweise muß man ohne Zweifel annehmen, daß die Masse des ganzen mechanischen Systems gleich der Summe der Massen seiner einzelnen Teile ist. Mit Hilfe des Gesetzes von der Trägheit der Energie kann man dann leicht zeigen, daß die Summe der Ruhmassen eines mechanischen Systems sich von einer solchen Summe im Falle der unendlich großen gegenseitigen Entfernungen seiner Teile nur durch den Betrag der potentiellen Energie des Systems, geteilt durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit unterscheidet. Wie aber diese (positive oder negative) Zusatzmasse sich zwischen den einzelnen Körpern des Systems verteilt, läßt das Gesetz von der Trägheit der Energie dahingestellt. Aus diesem Grunde müssen wir schließen, daß man nur im Falle eines Körpers (z. B. eines im elektrostatischen Felde sich bewegenden Elektrons) die Bewegungsaufgabe mit Hilfe des Gesetzes von der Trägheit der Energie ohne jede Zusatzhypothese lösen kann. Ein solches Beispiel habe ich in der oben zitierten Arbeit untersucht: ein Elektron bewegt sich im elektrostatischen Felde, dessen Kraftlinien radial von einem festen im Koordinatenursprung befindlichen Zentrum verlaufen. Dieses Problem ist ein Einkörperproblem und hat darum

[1]) M. Bronstein. ZS. f. Phys. **35**, 863, 1926.

nur eine mathematische Bedeutung, denn das betrachtete System ist in der Natur in keiner Weise verwirklicht. In der Natur finden wir im Gegenteil die aus zwei Körpern bestehenden Systeme (wasserstoffähnliche Atome). Ein in der zitierten Arbeit erörtertes System erhalten wir, indem wir z. B. den Kern an einen raumfesten Koordinatenursprung befestigen und durch diese „Bindung" (im Sinne der klassischen Mechanik) den Kern von unserem System ausschließen, wobei das Zweikörperproblem in das Einkörperproblem entartet. Wenn keine solche Bindung besteht und wenn der Kern frei beweglich ist, haben wir das Zweikörperproblem vor uns, welches sich von dem in der zitierten Arbeit untersuchten Problem prinzipiell unterscheidet und es muß sogar im Grenzfall der unendlich großen Kernmasse nicht notwendig in dieses letzte Problem übergehen. In diesem Artikel wollen wir eine Möglichkeit beurteilen, die dem Einsteinschen Prinzip von der Trägheit der Energie genügende Dynamik auf aus zwei Körpern bestehende Systeme anzuwenden. Wir wollen zu diesem Zwecke eine einfachste Hypothese einführen, welche die Veränderung der Massen des Elektrons und des Kerns zu berechnen gestattet und welche mit den experimentellen Tatsachen der Feinstruktur in eben solchem Einklang steht, wie die Theorie von Sommerfeld. Ob diese Hypothese wahr ist oder nicht, kann man nicht mit voller Sicherheit entscheiden, solange die experimentellen Schwierigkeiten der Messung der Linienaufspaltung im Wasserstoffspektrum noch zu groß sind, um eine genaue Prüfung einer Theorie zu gestatten.

Wir haben gesehen [1], daß die Summe der Ruhmassen des Elektrons und des Kerns in einem wasserstoffähnlichen Atom, wenn deren gegenseitige Entfernung $r$ ist, gleich wird

$$m_0 + m_0' - \frac{e^2 Z}{c^2 r}, \tag{1}$$

wo $m_0$ und $m_0'$ die Ruhmassen des Elektrons bzw. des Kerns im Falle der gegenseitigen unendlich großen Entfernung sind, $Ze$ ist die Ladung des Kerns, $-e$ die Ladung des Elektrons, $c$ die Lichtgeschwindigkeit im leeren Raume. Für die Abhängigkeit der Ruhmassen des Elektrons und des Kerns von der Entfernung $r$ machen wir nun die folgende einfache Annahme: das Verhältnis der Ruhmassen des Elektrons und des Kerns ist von deren gegenseitigem Abstand unabhängig; es ist stets gleich $\frac{m_0}{m_0'}$. Aus diesem Werte des Verhältnisses der Ruhmassen und aus dem Werte (1)

[1]) M. Bronstein, l. c. Anmerkung zur Seite 881.

für deren Summe finden wir für die Ruhmasse des Elektrons den Ausdruck:

$$m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right) \tag{2}$$

und für die Ruhmasse des Kerns:

$$m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right), \tag{2a}$$

wo

$$\sigma = \frac{e^2 Z}{(m_0 + m_0')\, c^2}\,. \tag{3}$$

Für die Lagrangesche Funktion $L$ nehmen wir den folgenden Ausdruck an:

$$L = m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(1-\sqrt{1-\beta^2}\right) + m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(1-\sqrt{1-\beta'^2}\right) + \frac{e^2 Z}{r}, \tag{4}$$

wo $\beta$ das Verhältnis der Elektronengeschwindigkeit zur Lichtgeschwindigkeit, $\beta'$ dasselbe Verhältnis für den Kern bedeutet. Mit Hilfe der Formel (3) können wir den Ausdruck (4) der Lagrangeschen Funktion ein wenig umformen und diese Funktion in folgender Gestalt schreiben:

$$L = m_0 c^2 + m_0' c^2 - \left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(m_0\sqrt{1-\beta^2} + m_0'\sqrt{1-\beta'^2}\right). \tag{5}$$

Es seien $x$, $y$, $z$ die Koordinaten des Elektrons, $x'$, $y'$, $z'$ die Koordinaten des Kerns. Die Differentiation nach der Zeit wollen wir mit Punkten bezeichnen. Wir erhalten dann:

$$\beta^2 = \frac{1}{c^2}\left[\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2\right],$$

$$\beta'^2 = \frac{1}{c^2}\left[\dot{x}'^2 + \dot{y}'^2 + \dot{z}'^2\right].$$

Aus der Lagrangeschen Funktion erhalten wir

$$p_x = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = \frac{m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\,\dot{x}, \quad p_{x'} = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}'} = \frac{m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta'^2}}\,\dot{x}', \tag{6}$$

wo $p_x$ und $p_{x'}$ der $X$-Achse entsprechende Impulskomponenten des Elektrons bzw. des Kerns sind. Aus den Formeln (6) finden wir für die Masse des Elektrons den Ausdruck

$$m = \frac{m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}, \tag{7}$$

und für die Kernmasse

$$m' = \frac{m_0'\left(1 - \frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta'^2}}. \tag{7a}$$

Indem wir die Funktion von Lagrange nach $x$ und $x'$ differentiieren, erhalten wir

$$\frac{\partial L}{\partial x} = -\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2} + m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0 + m_0'} \frac{e^2 Z}{r^2} \frac{x - x'}{r}, \quad \frac{\partial L}{\partial x'} = -\frac{\partial L}{\partial x}.$$

Mit Hilfe dieser Formeln können wir die Lagrangeschen Gleichungen zweiter Art

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0, \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}'}\right) - \frac{\partial L}{\partial x'} = 0, \quad \text{usw.}$$

herstellen; wir erhalten dann die endgültigen Differentialgleichungen der Bewegung des Elektrons und des Kerns.

$$\left.\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\dot{x}\right\} &= -\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2} + m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0 + m_0'} \frac{e^2 Z}{r^2} \frac{x - x'}{r} \\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\dot{y}\right\} &= -\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2} + m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0 + m_0'} \frac{e^2 Z}{r^2} \frac{y - y'}{r} \\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}\dot{z}\right\} &= -\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2} + m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0 + m_0'} \frac{e^2 Z}{r^2} \frac{z - z'}{r} \\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta'^2}}\dot{x}'\right\} &= -\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2} + m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0 + m_0'} \frac{e^2 Z}{r^2} \frac{x' - x}{r} \\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta'^2}}\dot{y}'\right\} &= -\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2} + m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0 + m_0'} \frac{e^2 Z}{r^2} \frac{y' - y}{r} \\
\frac{d}{dt}\left\{\frac{m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta'^2}}\dot{z}'\right\} &= -\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2} + m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0 + m_0'} \frac{e^2 Z}{r^2} \frac{z' - z}{r}
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die strenge Integration dieser Gleichungen bietet große Schwierigkeiten. Im vorliegenden Artikel werden wir nur genähert (und nicht streng) rechnen. Für unsere Zwecke brauchen wir nur das Energieintegral,

welches wie folgt abgeleitet ist: die Gleichungen (8) erweitern wir mit $\frac{dx}{dt}, \frac{dy}{dt}, \frac{dz}{dt}, \frac{dx'}{dt}, \frac{dy'}{dt}, \frac{dz'}{dt}$ und addieren. Auf der rechten Seite erhalten wir dann

$$-\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2}+m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0+m_0'}\frac{e^2Z}{r^2}\frac{(x-x')\frac{d}{dt}(x-x')+(y-y')\frac{d}{dt}(y-y')+(z-z')\frac{d}{dt}(z-z')}{r}$$

$$= -\frac{m_0\sqrt{1-\beta^2}+m_0'\sqrt{1-\beta'^2}}{m_0+m_0'}\frac{e^2Z}{r^2}\frac{dr}{dt}.$$

Auf der linken Seite finden wir nach einigen leichten Umformungen:

$$\frac{d}{dt}\left\{m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)+m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta'^2}}-1\right)\right\}$$
$$+\frac{e^2Z}{r^2}\frac{dr}{dt}\frac{m_0\left(1-\sqrt{1-\beta^2}\right)+m_0'\left(1-\sqrt{1-\beta'^2}\right)}{m_0+m_0'}.$$

Wir erhalten darum

$$\frac{d}{dt}\left\{m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)+m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta'^2}}-1\right)\right\}$$
$$+\frac{e^2Z}{r^2}\frac{dr}{dt}=0,$$

woraus sich durch Integration

$$m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)$$
$$+m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta'^2}}-1\right)-\frac{e^2Z}{r}=W \qquad (9)$$

ergibt, wo $W$ eine Integrationskonstante bedeutet.

Mit Hilfe der Formel (3) können wir das Energieintegral (9) in folgender Form schreiben:

$$\frac{m_0\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}c^2+\frac{m_0'\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)}{\sqrt{1-\beta'^2}}c^2=W+m_0c^2+m_0'c^2,$$

woraus [vgl. die Formeln (7) und (7a)] sich

$$m+m'=\frac{W}{c^2}+m_0+m_0'=\text{const}$$

ergibt, d. h. die Summe der Massen des Elektrons und des Kerns bleibt bei der stationären Bewegung konstant und kann sich nur mit der Energiekonstante $W$ ändern (bei der Ein- und Ausstrahlung der Energie).

Aus dem Energieintegral (9) wollen wir eine Formel für die Feinstrukturaufspaltung herleiten. Wir wollen dabei zuerst die Mitbewegung des Kerns völlig vernachlässigen, zu welchem Zwecke wir in (9) $\beta' = 0$ setzen; in der endgültigen Formel werden wir aber diese Mitbewegung berücksichtigen, indem wir in dieser Formel $R_{\mathrm{H}}$ oder $R_{\mathrm{He}}$ usw. statt der Rydbergschen Konstante $R$ schreiben. Diese Überlegungsweise ist nicht streng, aber man kann meinen, daß sie zu denselben praktischen Ergebnissen führt, wie eine strenge Integration der Gleichungen (8). Wir setzen also

$$m_0 c^2\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right) = W + \frac{e^2 Z}{r}. \tag{10}$$

Aus den Formeln (6) finden wir

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{m_0^2 c^2 \beta^2 \left(1-\frac{\sigma}{r}\right)^2}{1-\beta^2},$$

woher

$$\frac{1}{1-\beta^2} = 1 + \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m_0^2 c^2 \left(1-\frac{\sigma}{r}\right)^2}.$$

Setzen wir diese Formel in (10) ein, so erhalten wir

$$m_0 c^2\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)\left(\sqrt{1+\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{m_0^2 c^2\left(1-\frac{\sigma}{r}\right)^2}}-1\right) = W + \frac{e^2 Z}{r},$$

und daraus

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2 m_0} = \left(1-\frac{\sigma}{r}\right)\left(W + \frac{e^2 Z}{r}\right) + \frac{\left(W + \frac{e^2 Z}{r}\right)^2}{2 m_0 c^2}$$

oder

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2 m_0} = W + \frac{e^2 Z}{r} + \frac{W^2}{2 m_0 c^2} + \frac{1}{r}\frac{W e^2 Z}{c^2}\left(\frac{1}{m_0} - \frac{1}{m_0 + m_0'}\right)$$
$$+ \frac{1}{r^2}\frac{e^4 Z^2}{c^2}\left(\frac{1}{2 m_0} - \frac{1}{m_0 + m_0'}\right).$$

Indem wir das Quadrat und höhere Potenzen des kleinen Verhältnisses $\frac{m_0}{m_0'}$ vernachlässigen, erhalten wir

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2 m_0} = W + \frac{e^2 Z}{r} + \frac{W^2}{2 m_0 c^2} + \frac{1}{r}\frac{W e^2 Z}{m_0 c^2}\left(1 - \frac{m_0}{m_0'}\right)$$
$$+ \frac{1}{r^2}\frac{e^4 Z^2}{2 m_0 c^2}\left(1 - 2\frac{m_0}{m_0'}\right).$$

Im nichtrelativistischen Falle haben wir

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2\,m_0} = W + \frac{e^2 Z}{r}.$$

Die Funktion

$$\Phi = -\frac{W^2}{2\,m_0 c^2} - \frac{1}{r}\frac{W e^2 Z}{m_0 c^2}\left(1 - \frac{m_0}{m_0'}\right) - \frac{1}{r^2}\frac{e^4 Z^2}{2\,m_0 c^2}\left(1 - \frac{2\,m_0}{m_0'}\right)$$

können wir darum als eine Störungsfunktion betrachten. Die Energiekonstante $W$ wird nach der Störungstheorie annäherungsweise

$$W = W_0 + \overline{\Phi},$$

wo $W_0$ die Energiekonstante im ungestörten Problem ist und $\overline{\Phi}$ den Mittelwert der Störungsfunktion $\Phi$ bedeutet (um diesen Mittelwert zu erhalten, muß man die Funktion $\Phi$ über alle Zeitelemente der ungestörten Bewegung mitteln). Für die ungestörte Bewegung haben wir

$$W_0 = -\frac{e^2 Z}{2\,a} = -\frac{R\,ch}{n^2} Z^2, \quad \overline{\frac{1}{r}} = \frac{1}{a}, \quad \overline{\frac{1}{r^2}} = \frac{1}{a\,b}, \quad \frac{a}{b} = \frac{n}{k},$$

wo $n$ die Hauptquantenzahl und $k$ die azimutale Quantenzahl sind. Indem wir den Zeitmittelwert $\overline{\Phi}$ berechnen, erhalten wir

$$\overline{\Phi} = -\frac{W_0^2}{2\,m_0 c^2} - \frac{W_0}{m_0 c^2}\frac{e^2 Z}{a}\left(1 - \frac{m_0}{m_0'}\right) - \frac{a}{b}\frac{e^4 Z^2}{a^2}\frac{1}{2\,m_0 c^2}\left(1 - \frac{2\,m_0}{m_0'}\right)$$

$$= -\frac{2\,W_0^2}{m_0 c^2}\left[\frac{1}{4} - \left(1 - \frac{m_0}{m_0'}\right) + \frac{n}{k}\left(1 - \frac{2\,m_0}{m_0'}\right)\right].$$

Folglich haben wir

$$W = W_0 - \frac{2\,W_0^2}{m_0 c^2}\left[\frac{n}{k}\left(1 - \frac{2\,m_0}{m_0'}\right) - \frac{3}{4} + \frac{m_0}{m_0'}\right].$$

Für die Termgröße (in $\mathrm{cm}^{-1}$) erhalten wir die folgende Darstellung:

$$(n,\,k) = R Z^2\left\{\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left[\left(1 - \frac{2\,m_0}{m_0'}\right)\frac{n}{k} - \frac{3}{4} + \frac{m_0}{m_0'}\right]\right\}. \tag{11}$$

Die Wellenzahldifferenz zweier Termgrößen $(n,\,k_1)$ und $(n,\,k_2)$, welche einer gemeinsamen Hauptquantenzahl $n$, aber zwei verschiedenen azimutalen Quantenzahlen $k_1$ und $k_2$ entsprechen, ist

$$\left.\begin{aligned} \Delta\nu &= R Z^2 \cdot \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4}\left(1 - \frac{2\,m_0}{m_0'}\right)\left(\frac{n}{k_1} - \frac{n}{k_2}\right) \\ &= \frac{R Z^4 \alpha^2}{n^3}\left(1 - \frac{2\,m_0}{m_0'}\right)\left(\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

In der Sommerfeldschen Theorie fehlt der Faktor $1 - \frac{2\,m_0}{m_0'}$, der im Falle des Wasserstoffs am größten ist. Für die Wellenzahldifferenz eines

Feinstrukturdubletts der Balmerserie ($Z = 1$, $n = 2$, $k_1 = 1$, $k_2 = 2$) erhalten wir mit Berücksichtigung der Mitbewegung des Kerns:

$$\Delta \nu_{\mathrm{H}} = \frac{R_{\mathrm{H}} \alpha^2}{16} \left(1 - \frac{2 m_0}{m_0'}\right), \tag{13}$$

wo $m_0$ die Elektronenmasse und $m_0'$ die Wasserstoffkernmasse bedeuten. Bei Sommerfeld haben wir

$$\Delta \nu_{\mathrm{H}} = \frac{R_{\mathrm{H}} \alpha^2}{16}. \tag{14}$$

Der Vergleich der Formeln (13) und (14) zeigt, daß die Veränderung der Massen des Elektrons und des Kerns bei der Verminderung der gegenseitigen Entfernung zum Korrektionsfaktor $1 - \frac{2 m_0}{m_0'}$ in der Wellenzahldifferenz des Feinstrukturdubletts führt. Für Wasserstoff ist dieser Faktor gleich 0,999; die Wellenzahldifferenz der beiden Komponenten im Balmerseriendublett muß also um 1 Prom. kleiner sein, als in der Sommerfeldschen Theorie, wenn die in den Formeln (2) und (2a) ausgedrückte Hypothese richtig ist. Im Falle des ionisierten Heliums ist die Korrektion noch kleiner ($^1/_4$ Prom.). Die wirkliche Messung der Feinstruktur kann keineswegs (wenigstens bei dem gegenwärtigen Stand der spektroskopischen Technik) die Realität dieser prinzipiell wichtigen Korrektion bestätigen; man sieht aber, daß die oben formulierte Hypothese [vgl. (2) und (2a)] uns gestattet, die Sommerfeldsche Theorie von allem Widerspruch mit dem Gesetz von der Trägheit der Energie ganz zu befreien.

Zusammenfassung. Wir haben den Einsteinschen Satz von der Trägheit der Energie zur Untersuchung der Bewegung des Elektrons und des Kerns angewandt. Dabei ergibt sich, daß die Summe der Ruhmassen des Elektrons und des Kerns im wasserstoffähnlichen Atom von deren gegenseitigem Abstand abhängt (der „Packungseffekt"). Wir haben dabei eine einfache Zusatzhypothese über das Verhältnis der Ruhmassen des Elektrons und des Kerns eingeführt und mit Hilfe dieser Hypothese eine Formel für die Wellenzahldifferenz eines Feinstrukturdubletts abgeleitet. Diese Formel führt zu einer kleineren Wellenzahldifferenz, als bei Sommerfeld, aber der Unterschied ist äußerst klein (1 Prom. bei Wasserstoff).

Kiew, Februar und März 1926.

# Über die kleinen freien Schwingungen des unendlichen Kristallgitters.

Von **Aurel Wintner** in Budapest.

(Eingegangen am 7. April 1926.)

Es werden die linearisierten Schwingungen eines unendlichen Kristallgitters bloß unter der Voraussetzung untersucht, daß die (quadratische) Hamiltonsche Funktion als Bilinearform im Hilbertschen Sinne beschränkt ist und dabei die zu $t = 0$ vorgeschriebenen Anfangswerte der Koordinaten und der Impulse die Koeffizienten von je einer beschränkten Linearform bilden.

In einer früheren Note[1]) habe ich die kleinen freien Schwingungen von solchen unendlichen Systemen untersucht, bei welchen das System der Bewegungsgleichungen auf die Gestalt

$$\frac{d y_i}{d t} = A_{i0} + \sum_k A_{ik} y_k; \quad \big(y_i(t)\big)_{t=0} = 0 \tag{1}$$

gebracht werden kann, wobei gleichmäßig in $i$ eine Abschätzung

$$|A_{i0}| + \sum_k |A_{ik}| < \Omega < +\infty \tag{2}$$

besteht. Die einzelnen Differentialkoeffizienten (Kräfte usw.) dürften also von derselben Größenordnung sein; freilich wird von (2) auch das Gegenteil davon nicht ausgeschlossen, doch sind die erhaltenen Resultate für den Fall, daß die Differentialkoeffizienten nicht von derselben Größenordnung sind (z. B. bei einem unendlichen Kristallgitter), der Natur der Sache nach nicht genügend scharf, weil dieser Umstand bei den Beweisen überhaupt nicht verwertet wird. Man könnte sich damit behelfen, daß man statt (2) nur fordert, daß in (1) nur die folgende Bedingung erfüllt ist: zu jedem $i$ gibt es ein $b_i$ ($> 0$), derart, daß

$$\frac{|A_{i0}| + \sum_k |A_{ik}| \, b_k}{b_i} < \Omega' < +\infty \tag{3}$$

[aus den bei (2) verwendeten Methoden geht hervor, daß statt der Voraussetzung (2) auch die allgemeinere (3) hinreicht], und dabei annimmt, daß die Folge der Zahlen $\frac{1}{b_i}$ nicht beschränkt ist, was ja durch (3) noch nicht ausgeschlossen wird. Unter den Systemen, welche dem hinreichenden Kriterium (3) zugänglich sind, befinden sich solche, bei

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 778, 1926.

welchen Hilbertsche Normalkoordinaten nicht eingeführt werden können; es gilt aber auch die Umkehrung dieser Bemerkung. Da nun die Hilbertsche Theorie von Born[1]) als die analytische Grundlage der Gittertheorie betrachtet wird, ist es mit Rücksicht auf die Ausführungen des letzten Absatzes meiner erwähnten Note vielleicht nicht überflüssig, unmittelbar an das Differentialsystem nur unter den Hilbertschen Voraussetzungen heranzutreten.

Es seien also die beiden unendlichen quadratischen Formen

$$T = \sum_i \sum_k \alpha_{ik} p_i p_k, \quad U = \sum_i \sum_k \beta_{ik} q_i q_k, \tag{4}$$

auch als Bilinearformen betrachtet, im Hilbertschen Sinne beschränkt, und wir betrachten das Differentialsystem

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \qquad (H = T - U), \tag{5}$$

mit den Anfangsbedingungen

$$(q_i(t))_{t=0} = {}^0q_i, \quad (p_i(t))_{t=0} = {}^0p_i. \tag{6}$$

Es liegt in der Natur der Sache, vorauszusetzen, daß diese Anfangswerte die Koeffizienten je einer beschränkten Linearform bedeuten, d. h. daß die beiden Reihen

$$\sum_i {}^0q_i^2, \quad \sum_i {}^0p_i^2 \tag{7}$$

(absolut) konvergent sind. Führt man im („euklidischen") Phasenraum mit unendlich vielen Dimensionen eine Translation aus und schreibt man statt der beiden Folgen der $q_i$ und der $p_i$ eine einzige (was wegen der Abzählbarkeit erlaubt ist), so geht das System (5), (6) in ein System von der Gestalt

$$\frac{dy_i}{dt} = a_i + \sum_k a_{ik} y_k, \quad (y_i(t))_{t=0} = 0 \tag{8}$$

über, wobei sowohl die Linearform

$$\sum_i a_i x_i,$$

als auch die Bilinearform

$$\sum_i \sum_k a_{ik} x_i y_k$$

beschränkt ist, wovon man sich auf Grund der bei (4) und (7) gemachten Voraussetzungen leicht überzeugt.

---

[1]) Kristallgitter, 2. Aufl.

Wir wollen die Beschränktheit in bezug auf diese beiden Formen voraussetzen und beweisen, daß dann (8) eine und nur eine Potenzreihenlösung

$$y_i(t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_{in} t^n \tag{9}$$

hat; und zwar sind die $y_i(t)$ solche, in jedem festen Kreise gleichmäßig beschränkte ganze Funktionen, daß für jeden Wert von $t$ die Abschätzung

$$\sum_i [\bar{y}_i(|t|)]^2 < +\infty \tag{10}$$

besteht, wobei $\bar{y}_i$ die beste Majorante von $y_i$ bedeutet. Es versteht sich von selbst, daß zum Beweis dieses Satzes die allgemeinen Methoden nicht anwendbar sind.

Da die Linearform beschränkt ist, so ist die Reihe $\sum\limits_i a_i^2$ absolut konvergent. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir voraussetzen, daß

$$\sum_i |a_i|^2 < 1, \tag{11}$$

weil diese Voraussetzung nur auf eine (eventuelle) Vergrößerung der $t$-Einheit hinausläuft. — Da die Bilinearform beschränkt ist, so gibt es ein $\Gamma$, derart, daß

$$\sum_i \Big|\sum_k a_{ik} y_k\Big|^2 < \Gamma, \quad \text{falls} \quad \sum_i |y_i|^2 < 1.$$

Auf Kosten einer wiederholten Vergrößerung der $t$-Einheit können wir voraussetzen, daß $\Gamma = 1$, d. h. daß

$$\sum_i \Big|\sum_k a_{ik} y_k\Big|^2 < \delta, \quad \text{falls} \quad \sum_i |y_i|^2 < \delta \tag{12}$$

für beliebiges $\delta\,(> 0)$; es ist dabei

$$\sum_k |a_{ik}|^2 < \text{const.} \tag{13}$$

Setzt man (9) in (8) ein, so ergeben sich die Bedingungsgleichungen

$$c_{i1} = a_i, \quad n\, c_{in} = \sum_k a_{ik} c_{k\,n-1} \quad (n > 1). \tag{14}$$

Es ist daher nach (11)

$$\sum_i |c_{i1}|^2 < 1,$$

also nach (14) und (12)

$$\sum_i |2\, c_{i2}|^2 = \sum_i |\sum_k a_{ik}\, c_{k1}|^2 < 1,$$

d. h.

$$\sum_i |c_{i2}|^2 < \frac{1}{(2!)^2},$$

mithin nach (14) und (12)

$$\sum_i |3\, c_{i3}|^2 = \sum_i |\sum_k a_{ik}\, c_{k2}|^2 < \frac{1}{(2!)^2},$$

d. h.

$$\sum_i |c_{i3}|^2 < \frac{1}{(3!)^2},$$

und allgemein

$$\sum_i |c_{in}|^2 < \frac{1}{(n!)^2}. \tag{15}$$

Daß dabei die $c_{in}$ aus (14) eindeutig berechnet werden können, ergibt sich aus der aus (13) und (15) folgenden absoluten Konvergenz in (14). Was endlich (10) betrifft, so können wir auf Kosten einer weiteren Vergrößerung der $t$-Einheit voraussetzen, daß in (10) $|t| < 1$. Dann ist nach (15)

$$\sum_i [\bar{y}_i(|t|)]^2 = \sum_i [\sum_{n=1}^{\infty} |c_{in}\, t^n|]^2 \leqq \sum_i \sum_{n=1}^{\infty} |c_{in}|^2 \sum_{m=1}^{\infty} |t^m|^2$$

$$\leqq \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n!)^2} \sum_{m=1}^{\infty} |t|^{2n} < +\infty,$$

was zu beweisen war.

Was naheliegende Verallgemeinerungen und die Anwendungen dieses Satzes anbelangt, so müßte ich (im wesentlichen) nur die Ausführungen meiner zitierten Note wiederholen.

Nach (15) ist $|c_{in}| < \frac{1}{n!}$. Wird die $t$-Einheit nicht gehörig vergrößert, so läßt sich nur behaupten, daß es ein $R$ gibt, derart, daß $|c_{in}| < \frac{R^n}{n!}$. Es gilt nun auch jetzt die folgende Umkehrung: Genügen die Koeffizienten einer Potenzreihe $y(t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n t^n$ einer Abschätzung $|c_n| < \frac{P^n}{n!}$, $n = 1, 2, \ldots$, so können die beiden beschränkten Formen in (8) derart gewählt werden, daß $y(t)$ mit einem $y_i(t)$ identisch wird.

Denn zunächst können wir auf Kosten einer Vergrößerung der $t$-Einheit erreichen, daß $P < 1$; dann ist einerseits

$$\sum_{n=1}^{\infty} |y^{(n)}(0)|^2 < \sum_{n=1}^{\infty} |P^n|^2 < +\infty \quad \left(y^{(n)}(t) = \frac{d^n}{d t^n} y(t)\right), \qquad (11')$$

und andererseits besteht das Differentialsystem

$$\frac{d\eta_n}{dt} = y^{(n+1)}(0) + \eta_{n+1} \quad (n = 0, 1, 2, \ldots), \qquad (8')$$

wobei $\eta_n = y^{(n)}(t) - y^{(n)}(0)$ gesetzt ist.

Budapest, den 5. April 1926.

# Bemerkung zu einer Kritik von Herrn Bucherer.

Von **K. Schaposchnikow** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 12. Januar 1926.)

Herr Bucherer[1]) behauptet, daß ich in meiner Arbeit[2]) nur infolge eines Fehlers bei der Integration eine Rotverschiebung bekomme. Daß das nicht der Fall ist, kann ich sehr leicht und einfach beweisen, indem ich nur auf die von Herrn Bucherer erhaltene Formel (7) [siehe unten Formel (1)] hinweise.

Herr Bucherer bezeichnet mit $\nu_1$ die Frequenz auf der Sonne, mit $\nu_0$ die Frequenz in unendlich großer Entfernung von der Sonne, ich aber umgekehrt. Er sagt, daß man aus meinen Ausführungen die Formel:

$$\nu_1 = \nu_0\left(1 + \frac{\mu}{R c^2}\right) \tag{1}$$

folgern müßte, welche seiner Meinung nach Violettverschiebung ergibt. Aus dieser bekommen wir infolge der Kleinheit von $\mu/R c^2$:

$$\nu_0 = \nu_1\left(1 - \frac{\mu}{R c^2}\right). \tag{2}$$

Ich behaupte nun, daß die Formel (2) dieselbe ist, zu der ich in meiner Arbeit gelangte[3]), nur unter anderen Bezeichnungen: In meiner Arbeit bedeutet $\nu_0$ dasselbe, was hier $\nu_1$ und umgekehrt. Also wenn ich einen Fehler begehe, so hat Herr Bucherer ihn auch begangen. Aber wie meine Berechnungen, so sind auch diejenigen des Herrn Bucherer ganz richtig. Scheinbare Diskrepanz liegt nur in der Änderung der Bezeichnungen.

Der Gang meiner Ausführungen läßt vollkommen deutlich ersehen, daß ich mich auf folgenden Satz stütze: $\nu_1$ der Formel (1) ist dieselbe Frequenz, welche der Beobachter für die gegebene Spektrallinie einer irdischen Lichtquelle auf der Erde finden wird. Diese Naturfrequenz des Lichtquantes, die der in der Nähe der Lichtquelle befindliche Beobachter erhält, ist vollständig unabhängig davon, wo sich die betreffende Lichtquelle befindet. $\nu_0$ der Formel (1) ist dieselbe Frequenz, die das Lichtquant nach Zurücklegung des Weges von der Sonne bis zur Erde haben wird. Es ist einleuchtend, daß unter diesen Bedingungen

---

[1]) A. H. Bucherer, ZS. f. Phys. **34**, 634, 1925.

[2]) K. Schaposchnikow, Ebenda **33**, 110, 1925.

[3]) Vgl. mit der letzten Formel meiner oben zitierten Arbeit.

die Formel (1) und selbstverständlich auch (2) Rotverschiebung und nicht Violettverschiebung ergibt.

Die Erwiderung von Herrn Bucherer beruht auf einem Mißverständnis, welches möglicherweise dadurch entstanden ist, daß Herr Bucherer die Redewendung: „wo $\nu_1$ [1]) die Frequenz auf der Erde, $\nu_0$ die auf der Sonne bedeuten" (siehe S. 711 meines Artikels) nicht so versteht, wie ich.

Die von Herrn Bucherer kritisierte Arbeit ist keine zufällige. Sie ist logisch mit allen meinen anderen Arbeiten über die Mechanik der Elektronen und Lichtquanten verbunden. In der soeben publizierten Arbeit [2]): „Zur Mechanik der Lichtquanten" wird derselbe Gesichtspunkt durchgeführt. Darin wird unter anderem gezeigt; wann Rot- und Violettverschiebung stattfinden.

Mit dieser Bemerkung halte ich meine Polemik mit Herrn Bucherer als abgeschlossen.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., Januar 1926.

---

[1]) Dieses $\nu_1$ ist, wie oben bemerkt wurde, $\nu_0$ der Formel (1) und (2) des Textes.
[2]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **36**, 73, 1926.

# Antwort auf die Bemerkungen des Herrn Schaposchnikow zu meiner Kritik.

Von **A. H. Bucherer** in Bonn.

(Eingegangen am 17. Januar 1926.)

Herr Schaposchnikow[1]) führt meine Einwände gegen seine Ableitung der Rotverschiebung auf ein Mißverständnis bezüglich der Deutung von Integrationsgrenzen zurück. Demgegenüber muß ich wiederholen, daß schon seine Differentialgleichung offensichtlich eine Violettverschiebung angibt. Und es kann auch gar nicht anders sein, weil seine Grundgleichung ein falsches Vorzeichen aufweist, siehe l. c. Gl. (3):

$$h \frac{d \nu}{d r} = -\frac{f m M}{r^2} \equiv -\frac{\mu m}{r^2}.$$

Diese Gleichung besagt deutlich, daß die Frequenz einer im Abstande $r$ vom Zentralkörper ruhenden Lichtquelle abnimmt, wenn $r$ wächst, was natürlich nur möglich ist, wenn eine Violettverschiebung stattfindet.

Der Fehler des Herrn Schaposchnikow hätte vermieden werden können, wenn ihm die Ableitungen des Herrn K. Försterling und meine eigene bekannt gewesen wären. Denn bis auf den Fehler sind sie identisch mit der seinigen. Für mich ist die Erörterung hiermit abgeschlossen.

Bonn, den 15. Januar 1926.

---

1) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **33**, 710, 1925.

# Bemerkung zur Arbeit von G. Szivessy, Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten[1]).

Von **W. Kast** in Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 12. April 1926.)

Obwohl der negative Ausfall des Experimentes, bei magnetischer Orientierung einer anisotropen Schmelze an deren gegen die Feldrichtung geneigten Begrenzungsflächen freie elektrische Ladungen nachzuweisen, durchaus im Einklang steht mit den Folgerungen, die Ornstein[2]) aus meinen Untersuchungen über die dielektrische Anisotropie anisotroper Flüssigkeiten[3]) zog, glaube ich doch auf einen Punkt hinweisen zu müssen, der den Versuchen von Herrn G. Szivessy ihre Beweiskraft gegen die Dipolnatur der anisotropen Flüssigkeiten nehmen dürfte.

Die anisotropen Schmelzen der verwendeten Substanzen Azoxyanisol und Azoxyphenetol zeigen nämlich eine nicht geringe Leitfähigkeit. Nach meinen Messungen enthalten diese Schmelzen größenordnungsmäßig ebenso viele Ionen wie destilliertes Wasser.

Enthält die Schmelze nun Dipole, so treten an ihren Begrenzungsflächen nach Einschalten des Magnetfeldes zweifellos freie elektrische Ladungen auf. Diese können aber nicht statisch nachgewiesen werden, weil sie innerhalb gewisser Zeit durch die Ladungen der Ionen der Schmelze kompensiert werden, indem diese sich an die Begrenzungsflächen der Schmelze begeben. Aus der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstanten der Schmelze ergibt sich für die freien Ladungen eine Relaxationszeit von höchstens $10^{-4}$ Sek.

Ob ein so kurzer Spannungsstoß mit dem Quadrantenelektrometer nachgewiesen werden kann, muß zweifelhaft erscheinen. Dazu kommt noch, daß die Zeit, die das Magnetfeld des Halbringmagneten zur Entstehung braucht, sicher zwei Größenordnungen größer ist als die Relaxationszeit.

Freiburg i. Br., Physik. Institut der Universität, April 1926.

---

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **34**, 474, 1925.

[2]) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924 und ZS. f. Phys. **35**, 394, 1926.

[3]) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924.

# Berichtigungen zu meiner Arbeit „Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums usw.“ [1]).

Von **M. Bronstein** in Kiew.

Es sei mir gestattet, auf einige Druckfehler in dieser Arbeit hier hinzuweisen :

S. 869. Zeile 4 von unten, lies

$$\sqrt{\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{c^2}+m_0^2\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2}$$

statt

$$\sqrt{\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{c^2}+m_0^2}\left(1-\frac{\varrho}{r}\right)^2.$$

S. 869, Zeile 1 von unten, lies $d\,p_x$ statt $\delta\,p_x$.

S. 871, Zeile 10 von oben. In der Formel (22) lies

$$\left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\,\varphi}\right)^2+\frac{1}{r^2} \quad \text{statt} \quad \left(\frac{d\frac{1}{r}}{d\,\varphi}\right)^2+\frac{1}{c^2}.$$

S. 875, Zeile 13 von unten, lies $n_1^2$ statt $(n_1+k_1)^2$ und $n_2^2$ statt $(n_2+k_2)^2$.

S. 878, Zeile 7 von unten, lies $\frac{2\,B}{r}$ statt $\frac{2\,B}{2}$.

Kiew, März 1926.

[1]) ZS. f. Phys. **35**, 863, 1926.

# Über die spektrale Lichtempfindlichkeit der Chromate mit organischen Substanzen.

Von **Josef Marie Eder** in Wien.

(Eingegangen am 24. April 1926.)

In einer interessanten Abhandlung „Über die photochemischen Eigenschaften der Chromatsalze" untersuchten J. Plotnikow und N. Karschulin in Agram die Zone der Lichtempfindlichkeit einer Schicht von Bichromat-Kollodium sowie einer Mischung von Bichromat mit Cresylblau 2 BS. Hierbei bedienten sie sich einer 100-Ampere-Bogenlampe mit Goerz-Beck-Kohlen. Unter diesen Bedingungen fanden die Genannten den Beginn der Lichtwirkung (Bräunung) im Quarzspektrographen ganz schwach bei 595 im Gelb, dann rasch steigend bis zum Maximum im Grün ungefähr bei 500, um dann langsam im Ultraviolett (bis 240) abzunehmen.

Die Autoren fügen hinzu: „daß man auf Grund der Angaben von Eder der Meinung war, daß Bichromat nur im Blau und Violett empfindlich sei".

Dazu muß ich bemerken, daß ich Bichromatgelatine, sowie Bichromatpapier und Kaliummonochromat gemischt mit Ammoniumoxalat gleichfalls mit einem großen Quarzspektrographen, und zwar im Sonnenlicht wiederholt untersucht habe und mich klar und deutlich in meinem „Ausführlichen Handbuch der Photographie", 1. Bd., Abt. 3, S. 319, 1912, wie folgt äußerte: „Das Maximum der Wirkung auf Bichromatgelatine liegt im Blau, sie erstreckt sich ins Grün, wird aber nach Ultraviolett schwach". Ferner ist auf der Kurve 160, S. 282, das Vorrücken der Empfindlichkeit bei verlängerter Belichtung gegen Gelbgrün angegeben, während das Sonnenspektrum naturgemäß nicht weiter ins kurzwellige Licht reicht und von mir die letzte Wirkung nächst der Fraunhoferschen Linie *M* verzeichnet wurde.

Ferner habe ich auf Grund von im Jahre 1921 vorgenommenen Versuchen festgestellt: „Bei Quecksilberquarzlicht und im Quarzspektrographen reicht die Wirkung (auf Bichromat) bis etwa 300 im Ultraviolett" (Eder, Handbuch d. Phot., 4. Bd., 2. Abt., S. 500, 1926). Daß sich bei sehr verlängerter Belichtung oder mit besonders intensiven Lichtquellen die photographische Lichtwirkung beiderseits in schwachen Ausläufern verbreitert, ist nicht überraschend; es ist dies in analogen Fällen (mit Silber- oder Eisensalzen usw.) stets der Fall und auch in meiner graphischen Darstellung der Empfindlichkeitskurve der Chromate im Spektrum angedeutet. Ich fand also für Bichromatgelatine und im Sonnen-

spektrum das Band der maximalen Empfindlichkeit etwa bei 470 bis 430, mit dem Maximum bei ungefähr 460, während das Kaliummonochromat-Ammoniumoxalatpapier sich ähnlich verhielt, aber das Maximum bei etwa 450 zeigte.

Es erscheint mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der Chromatgelatine für die Phototechnik von Interesse, die Befunde verschiedener Forscher mit derartigen in der Photographie gebräuchlichen Schichten den Befunden von Prof. Plotnikow mit seinen Chromatkollodiumschichten gegenüberzustellen.

| | Plotnikow | Eder | Eder | Eder | Cartwright |
|---|---|---|---|---|---|
| Sensible Schicht . | Bichromat-kollodium mit Cresylblau | Bichromat-gelatine | Kalium-mono-chromat | Bichromat-gelatine | Bichromat-gelatine |
| Lichtquelle . . . . | Goerz-Beck-Kohle mit 100 Ampere | Sonne | Sonne | Quecksilber-quarzlicht | Queck-silber-quarzlicht |
| Beginn der Spektral-wirkung . . . . | 595 | 550 | — | — | — |
| Maximalstreifen . . | 540—480 | 470—430 | — | — | — |
| Mittleres Maximum . | 500 (ungenau) | 460 | 450 | — | 455 |
| Sehr schwach bis . | 240 | 380 | 380 | 300 | 350 |

Auch Becquerel hatte (im Sonnenspektrum) mit Bichromatpapier das Maximum der Empfindlichkeit im Blau, nahe der Fraunhoferschen Linie *F* (gegen *G*) gefunden, ebenso Abney. Auch beobachtete Cartwright (Phot. Journ. 1923, S. 265) das Band im Blau bei 455.

In der Praxis der Photographie mit Chromsalzen spielt weder das Gelbgrün noch das äußere Ultraviolett eine Rolle, während im Gegensatz dazu für Chlorsilber das Violett und Ultraviolett ausschlaggebend ist. Es ist ferner bekannt, daß konzentriertere Bichromatschichten eine starke Schirmwirkung im Ultraviolett aufweisen, weshalb in diesen Bezirken die Chromatgelatine nur schwächliche Oberflächenbilder gibt; man liebt deshalb auch nicht das Quecksilberlicht zum Kopieren von Lichtdruckplatten usw. Im gelbgrünen Licht kann man überhaupt keine praktischen Kopiererfolge auf Chromatgelatine erzielen. Während also alle Beobachter über den abfallenden Verlauf der Empfindlichkeit der Chromatgelatineschichten einerseits gegen Gelbgrün, andererseits gegen das äußere Ultraviolett einig sind, bleibt nur eine bemerkenswerte Differenz gegenüber der Lage des mittleren Maximums der Empfindlichkeit, das Plotnikow

ins Grün verlegt, während alle anderen Beobachter sie für Sonnenlicht und Bichromatgelatine im Hellblau fanden. Dies mag seine Ursache darin haben, daß Prof. Plotnikow neuartige sensible Schichten von Bichromatkollodium (auch mit Farbstoffzusatz) verwendete unter Anwendung von Goerz-Beck-Kohlen, die bekanntlich verkupfert sind; vielleicht spielt auch der Umstand mit, daß sich im elektrischen Kupferbogenlicht drei intensive grüne Linien (522, 515, 510) vorfinden, die vielleicht für das Hervortreten einer stärkeren Grünwirkung von Einfluß sind.

Für die photographischen Prozesse mit Chromatgelatine innerhalb der üblichen Belichtungsdauer, erscheint nach allen bisherigen Beobachtungen das hellblaue Licht ausschlaggebend, entsprechend meiner Eingangs erwähnten Angabe, daß die Lichtwirkung schwächer auch ins Grün und im Ultraviolett verläuft.

Zusammenfassung. Der Verfasser weist nach, daß die Plotnikowschen Beobachtungen der spektralen Lichtempfindlichkeit von Bichromat-Kollodiumschichten, mit der Maximalwirkung im hellen Grün gegen Gelb, nicht für die in der Photographie gebräuchliche Chromatgelatine gelten, denn diese zeigt im Sonnenspektrum die Maximalempfindlichkeit im Hellblau, sie wird schwächer über Grün und verläuft allmählich abklingend im Ultraviolett, was der Verfasser in Übereinstimmung mit anderen Photochemikern in wiederholten Versuchen festgestellt hat.

# Über den Bau des Argonspektrums.

Von **K. W. Meissner** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 4. Mai 1926.)

Es wird eine Deutung der starken, im äußersten Rot gelegenen Gruppe des „roten" Argonspektrums als $1\,s_i - 2\,p_k$ gegeben und eine weitgehende Analogie mit den entsprechenden Linien des Neonspektrums festgestellt. Die von Lyman und Saunders gemessenen Resonanzlinien werden in Zusammenhang mit dieser Termordnung gebracht. Hiernach kommt dem Grundterm des Argons $j = 0$ zu, wie sich auch aus Absorptionsversuchen ergibt.

Die ersten Untersuchungen über den Bau des Argonspektrums gehen auf Rydberg[1]) zurück, der fand, daß sich viele Linien des sogenannten roten Spektrums in Gruppen zu je vieren ordnen lassen mit den Intervallen 846,16, 803,08 und 606,84 $\mathrm{cm}^{-1}$. Diese Untersuchungen wurden später von Paulson[2]) auf den kurzwelligen Teil des Spektrums ausgedehnt, und durch interferometrische Messungen wurde von Meggers[3]) und Meissner[4]) festgestellt, daß die Konstanz der Rydbergschen Intervalle exakt sei. Ferner hat Nissen[5]) versucht, einige Linien in Serien zu ordnen; zwei Tatsachen aber zeigen deutlich die Unzulänglichkeit dieser Einordnung: erstens sind manche der stärksten Linien des Spektrums als Glieder großer Laufzahl eingeordnet, obgleich die vorhergehenden Glieder ganz fehlen, und zweitens müssen Linien des blauen Spektrums mitverwertet werden.

Dieses Mißtrauen wird gerechtfertigt durch demnächst zum Abschluß gelangende Untersuchungen des Verfassers, die eine weitgehende Analogie zwischen dem Neon- und Argonspektrum ergeben. Während über die Serienordnung des ganzen Argonspektrums wegen notwendiger Neumessung der Linien, die schon in vollem Gange ist, erst später vollständig berichtet werden kann, soll in dieser ersten Mitteilung der analoge Bau der beiden Spektren an den Linien $1\,s_i - 2\,p_k$ gezeigt werden.

Durch konsequente Verwertung der Ergebnisse über die Absorption in angeregtem Argon[6]) und durch Vergleich mit den entsprechenden

---

[1]) J. R. Rydberg, Astrophys. Journ. **6**, 338, 1897.
[2]) E. Paulson, Phys. ZS. **15**, 831, 1914.
[3]) W. F. Meggers, Phys. Rev. (2) **18**, 160, 1921.
[4]) K. W. Meissner, Phys. ZS. **17**, 549, 1916.
[5]) K. A. Nissen, ebenda **21**, 25, 1920.
[6]) K. W. Meissner, ebenda **26**, 687, 1925.

Linien des Neons gelang es dem Verfasser, die stärksten Linien des roten Argonspektrums, die zum größten Teil im langwelligen Rot liegen, als $(ps)$-Kombinationen zu deuten und in ein Schema zu bringen, das in Tabelle 1 wiedergegeben ist. Zum Vergleich sind die entsprechenden Linien des Neons in Tabelle 2 zusammengestellt, und in beiden Tabellen die gleiche Termbezeichnung gewählt, die Paschen[1]) für Neon gegeben hat.

Zu dieser Tabelle, die eigentlich für sich selbst spricht, sind folgende Bemerkungen zu machen.

Die Linien jeder Horizontalreihe bilden ein Rydbergsches „Quadruplet" (oder einen Teil davon), und die schon oben erwähnten Intervalle 846, 803 und 606 $cm^{-1}$ ergeben sich nun als die Termdifferenzen $1s_3 - 1s_2$, $1s_4 - 1s_3$ und $1s_5 - 1s_4$. Neugefunden ist die Linie $1s_4 - 2p_4$, $\lambda = 7471{,}18$, die als schwächere Linie den früheren Beobachtern entgangen war.

Die Einordnung der starken Linie 7515 als $1s_4 - 2p_6$ wird durch zahlreiche $(ps)$- und $(pd)$-Gruppen höherer Laufzahl gestützt; die Linie $1s_2 - 2p_5$ konnte noch nicht gefunden werden. Die Deutung der Linie 8115 als $1s_5 - 2p_9$ wird ebenfalls durch zahlreiche Glieder der ersten und zweiten Nebenserien gerechtfertigt, war aber von vornherein dadurch gegeben, daß diese Linie hinsichtlich Intensität (es ist die stärkste Linie) und Stärke der Absorption in angeregtem Argon vollkommen der Linie 6402 bei Neon entsprach. Leider sind die Glieder $1s_i - 2p_8$ und $1s_i - 2p_{10}$ nicht vollständig bekannt, doch ist kaum zu zweifeln, daß die von Paschen[2]) mit Prisma gemessenen Linien 1,169 $\mu$ und 1,064 $\mu$ die Linien $1s_2 - 2p_{10}$ und $1s_3 - 2p_{10}$ sind. In Analogie mit Neon ist noch eine Linie $1s_2 - 2p_8$ (bei 9784,4 Å.-E.) zu erwarten.

Die in der Tabelle gegebene Zuordnung der inneren Quantenzahlen entspricht hinsichtlich der $s$-Terme vollkommen der von Landé[3]) für Neon gegebenen. Die den $p$-Termen zuzuordnenden $j$-Werte zeigen den einzigen Unterschied in der Verlagerung des größeren $p$-Termes mit $j = 0$. Die in der Tabelle wegen des fehlenden Beobachtungsmaterials offengelassene Wahl für $p_8$ und $p_{10}$ wird durch $d$-Terme mit $j = 3$ zugunsten der fettgedruckten Zahlen entschieden, woraus andererseits die Forderung der Existenz der als „berechnet" eingetragenen Linien fließt.

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919.
[2]) Derselbe, ebenda **27**, 537, 1908.
[3]) A. Landé, Phys. ZS. **22**, 417, 1921.

Tabelle 1. Argon $1 s_i - 2 p_k$.

| $j$ | | 1 | 0 | 1 | 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Terme | $1 s_2$ | $1 s_3$ | $1 s_4$ | $1 s_5$ | $\Delta p_{ik}$ |
| 0 | $2 p_1$ | 7504<br>13322,792 | | 6677<br>14972,03 | | 1226,207 |
| 1 | $2 p_2$ | 8265<br>12096,585 | 7724<br>12942,749 | 7273<br>13745,81 | 6965<br>14352,655 | 206,713 |
| 2 | $2 p_3$ | 8408<br>11889,863 | | 7383<br>13539,110 | 7067<br>14145,942 | 157,99 |
| 1 | $2 p_4$ | 8521<br>11731,880 | 7948<br>12578,042 | 7471,18[1])<br>13381,08 | 7147<br>13987,95 | 77,43 |
| 0 | $2 p_5$ | ber. $\lambda$ = 8578<br>ber. 11654,44 | | 7515<br>13303,69 | | 816,74 |
| 2 | $2 p_6$ | 9225<br>10837,72 | | 8009<br>12486,951 | 7635<br>13093,792 | 150,288 |
| 1 | $2 p_7$ | 9354<br>10687,42 | 8667<br>11533,60 | 8103<br>12336,664 | 7723<br>12943,503 | 469,908 |
| 1 oder 2 | $2 p_8$ | ber. $\lambda$ = 9784<br>ber. 10217,52 | | 8424<br>11866,68 | 8014<br>12473,595 | 154,594 |
| 3 | $2 p_9$ | | | | 8115<br>12319,001 | 1360,65 |
| 1 oder 2 | $2 p_{10}$ | 11590 ?<br>ber. 8702,22 | 10640 ?<br>ber. 9548,38 | 9658<br>10351,46 | 9123<br>10958,35 | |
| $\Delta s_{ik}$ | | 846,163 | 803,084 | 606,837 | | |

Die Frage nach dem Grundzustande des Argons läßt sich nun durch die oben gegebene Ordnung und zwei Linien bei 1048,28 und 1066,73 Å.-E., die von Th. Lyman und F. A. Saunders[2]) gemessen wurden, entscheiden. Diese Linien haben die Schwingungszahlen 95394,36 und 93744,43 $cm^{-1}$, und ihre Schwingungsdifferenz 1649,93 ist nahezu gleich unserem Werte $1 s_4 - 1 s_2 = 1649{,}24$. Diese Linien entstehen also durch Kombination eines tiefen Grundterms und der Terme $1 s_2$ und $1 s_4$, während der Über-

[1]) Neugefundene Linie, gegen Argon- und Neonnormalen mit 3-m-Konkavgitter gemessen.

[2]) F. A. Saunders und Th. Lyman, Nature **116**, 358, 1925.

Tabelle 2. Neon $1\,s_i - 2\,p_k$.

| $j$ | | 1 | 0 | 1 | 2 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Terme | $1\,s_2$ | $1\,s_3$ | $1\,s_4$ | $1\,s_5$ | $\Delta p_{ik}$ |
| 0 | $2\,p_1$ | 5852<br>17082,022 | | 5400<br>18511,447 | | 1932,284 |
| 1 | $2\,p_2$ | 6599<br>15149,736 | 6163<br>16219,816 | 6030<br>16579,165 | 5882<br>16996,616 | 121,019 |
| 0 | $2\,p_3$ | 6652<br>15028,71 | | 6074<br>16458,146 | | 58,921 |
| 2 | $2\,p_4$ | 6678<br>14969,795 | | 6096<br>16399,225 | 5945<br>16816,674 | 86,396 |
| 1 | $2\,p_5$ | 6717<br>14883,400 | 6266<br>15953,475 | 6128<br>16312,828 | 5976<br>16730,278 | 456,248 |
| 2 | $2\,p_6$ | 6929<br>14427,152 | | 6305<br>15856,580 | 6143<br>16274,029 | 194,272 |
| 1 | $2\,p_7$ | 7024<br>14232,879 | 6533<br>15302,957 | 6383<br>15662,311 | 6217<br>16079,761 | 297,372 |
| 2 | $2\,p_8$ | 7174<br>13935,509 | | 6507<br>15364,936 | 6334<br>15782,387 | 167,183 |
| 3 | $2\,p_9$ | | | | 6402<br>15615,204 | 1399,245 |
| 1 | $2\,p_{10}$ | 8082<br>12369,080 | 7439<br>13439,177 | 7245<br>13798,509 | 7032<br>14215,959 | |
| $\Delta s_{ik}$ | | 1070,080 | 359,352 | 417,450 | | |

gang nach $1\,s_3$ und $1\,s_5$ verboten ist. Dementsprechend ist, wie beim Neonspektrum, der Grundzustand impulslos ($j = 0$). Ohne die beiden Grundlinien ließe sich der gleiche Schluß aus der Tatsache ableiten, daß die Zustände $1\,s_3$ und $1\,s_5$ starke Absorption ergeben, also metastabil sind, wie in einer kurzen Mitteilung[1]) festgestellt wurde und an Hand weiterer Versuche noch ausführlicher zu berichten sein wird.

Durch die Einordnung der stärksten Linien nach Maßgabe der Tabelle 1 war der Schlüssel zum Bau des ganzen Spektrums gegeben

[1]) K. W. Meissner, Phys. ZS. **26**, 687, 1925.

Mit Hilfe der Differenzen $\Delta p_{ik}$ war es möglich, viele Glieder $2\,p_i - m\,s_k$ und $2\,p_i - m\,d_k$ aufzufinden und in Serien einzuordnen. Höhere Glieder der Hauptserien sind in den von Paulson gegebenen Rydbergschen Gruppen des kurzwelligen Spektralteiles enthalten.

Obgleich die Serienordnung des ganzen Argonspektrums, die nur durch Neumessung und Vervollständigung des sehr mangelhaften Wellenlängenmaterials möglich wurde, erst später gegeben werden kann, mag doch schon hier erwähnt werden, daß bis jetzt 80 Proz. der Argonlinien eingeordnet werden konnten.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität, Mai 1926.

# Die Elektrodynamik des rotierenden Elektrons.

Von **J. Frenkel**[1]) in Leningrad.

(Eingegangen am 2. Mai 1926.)

Die Uhlenbeck-Goudsmitsche Auffassung des rotierenden Elektrons wird nach Thomas mittels der speziellen Relativitätstheorie zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen in einem gegebenen elektromagnetischen Felde benutzt. Dabei wird das Elektron einfach als ein Punkt behandelt, mit welchem ein seine magnetischen Eigenschaften bestimmender Sechservektor („Momenttensor") verknüpft ist. Auf diese Weise gelingt es, die schon von Thomas gegebene Erklärung des Ursprungs des anomalen Zeemaneffektes auf eine strengere Weise festzustellen und zu vervollständigen. Zum Schluß wird das durch ein „rotierendes" Elektron erzeugte elektromagnetische Feld bestimmt und die Tatsache angedeutet, daß die Struktur der Atomkerne hauptsächlich durch die magnetostatischen Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Protonen bedingt ist.

§ 1. Einleitung. Uhlenbeck und Goudsmit[2]) haben kürzlich die schon von H. A. Compton vorgeschlagene Vorstellung des rotierenden quantisierten Elektrons mit größtem Erfolg auf das Problem der Multiplettstruktur der Spektralterme im optischen und Röntgengebiet angewandt. Dabei gingen sie von der Tatsache aus, daß in einem Koordinatensystem $S'$, in dem das um den Kern kreisende Elektron ruht, eine zusätzliche magnetische Feldstärke

$$\mathfrak{H}' = -\frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}] \tag{1}$$

herrscht; hier bedeutet $\mathfrak{v}$ die Translationsgeschwindigkeit des Elektrons bezüglich des mit dem Kern fest verbundenen Koordinatensystems $S$, und $\mathfrak{E}$ die in bezug auf dieses System herrschende, von dem Kern erzeugte elektrische Feldstärke.

Schreibt man nun dem Elektron ein eigenes magnetisches Moment $\mathfrak{m}'$ zu, so muß der magnetischen Feldstärke (1) eine zusätzliche magnetische Energie

$$U' = -\mathfrak{m}'\mathfrak{H}' = \mathfrak{m}'\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{E}\right] \tag{1a}$$

entsprechen.

Uhlenbeck und Goudsmit haben nun gezeigt, daß die Struktur der optischen und Röntgen-Multipletterme sich unmittelbar erklären läßt, wenn man der azimutalen Quantenzahl ($k$), in Übereinstimmung mit der Landéschen Normierung, die Werte $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ usw. zuschreibt und zu

[1]) International Education Board Fellow für 1926.

[2]) Nature **117**, 264, Febr. 20, 1926.

der resultierenden „Relativitätskorrektion“ für die Thermenergie noch den Mittelwert der magnetischen Zusatzenergie (1 a) hinzufügt unter der Annahme, daß $\mathfrak{m}'$ gleich der Hälfte des Bohrschen Magnetons ist und daß das Verhältnis des magnetischen Moments $\mathfrak{m}'$ zum entsprechenden mechanischen Impulsmoment denselben Wert $\frac{e}{2 c m_0}$ ($e < 0$ Ladung des Elektrons, $m_0$ Masse, $c$ Lichtgeschwindigkeit) wie bei der Bahnbewegung hat. Mit anderen Worten, das Impulsmoment der „Eigenrotation“ muß dabei auch gleich der Hälfte des gewöhnlichen Bohrschen Elementarwertes $\frac{h}{2\pi}$ gesetzt werden.

Die Vorstellung des rotierenden Elektrons ermöglicht ferner, eine vollkommene Erklärung des anomalen Zeemaneffekts zu geben (indem z. B. der merkwürdige „Paschen-Back-Effekt“ der Wasserstofflinien verständlich wird), wenn der „Atomrumpf“ des bisherigen Sommerfeld-Landéschen Schemas durch die Eigenrotation des Elektrons ersetzt wird. Dabei aber muß man unter Beibehaltung des früheren Wertes $\frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$ für das Impulsmoment des Elektrons seinem magnetischen Moment einen doppelt so großen Wert $\mathfrak{m} = 2\,\mathfrak{m}'$ zuschreiben, der also gleich einem ganzen Bohrschen Magneton ist. Das Verhältnis der beiden Momente — des magnetischen und des mechanischen — muß also gleich

$$\varkappa = \frac{e}{c m_0} \tag{2}$$

angenommen werden, im Widerspruch mit der früheren Annahme, die für die Erklärung der Multiplettstruktur notwendig erscheint.

§ 2. Die Theorie von Thomas. Eine Lösung des Widerspruchs hat Thomas[1]) zu geben versucht auf Grund der folgenden relativistischen Überlegung.

Man betrachte das Elektron in zwei nachfolgenden Zeitpunkten $t' = t$ und $t'' = t + dt$. Die entsprechenden „Ruhsysteme“, die sich durch eine Lorentztransformation ohne Drehung aus $S$ ergeben, seien $S'$ und $S''$. Es läßt sich nun leicht einsehen, daß $S''$ direkt aus $S'$ erhalten werden kann durch eine infinitesimale Lorentztransformation, die einer infinitesimalen relativen Geschwindigkeit $d\mathfrak{v} = \dot{\mathfrak{v}}\,dt$ ($\dot{\mathfrak{v}}$ = Beschleunigung) entspricht und zugleich einer infinitesimalen Rotation der Koordi-

[1]) Nature, April 10, 1926, S. 514. Das Manuskript dieser Arbeit hat mir freundlicherweise Dr. W. Pauli noch Ende Februar zugänglich gemacht und dadurch zu meiner eigenen Arbeit Veranlassung gegeben.

natenachsen, die nach Betrag und Richtung (näherungsweise) durch den Vektor

$$d\mathfrak{w} = \frac{1}{2c^2}\,[\dot{\mathfrak{v}}\,\mathfrak{v}]\,dt \tag{3}$$

gegeben wird.

Die zeitliche Änderung des Impulsmoments des Elektrons $\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}$ muß nun nach Thomas nicht durch die übliche Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}\right) = [\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}'] \tag{4}$$

bestimmt werden, sondern durch die Gleichung

$$\frac{d'}{dt}\left(\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}\right) = [\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}], \tag{4a}$$

wo

$$\frac{d'}{dt}\left(\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}\right) = \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}\right) - \left[\frac{d\mathfrak{w}}{dt}\,\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}\right] \tag{4b}$$

die Änderungsgeschwindigkeit des Vektors $\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}$ in bezug auf ein Koordinatensystem bedeutet, das durch eine Translationsbeschleunigung $\dot{\mathfrak{v}}$ und eine Drehgeschwindigkeit $\frac{d\mathfrak{w}}{dt}$ in der Zeit $dt$ von $S'$ nach $S''$ übergeht.

Setzt man für $\varkappa$ den Wert (2) ein und beachtet, daß (in erster Annäherung) $\frac{m_0}{e}\,\dot{\mathfrak{v}} = \mathfrak{E}$ ist, so wird nach (1)

$$\left[\frac{d\mathfrak{w}}{dt}\,\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}\right] = +\frac{1}{2}\left[\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{E}\right]\mathfrak{m}\right] = \frac{1}{2}\,[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}']$$

und folglich nach (4a) und (4b)

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}\right) = \frac{1}{2}\,[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}']. \tag{5}$$

Wir bekommen auf diese Weise eine Gleichung der üblichen Form (4), wenn wir anstatt des wirklichen magnetischen Moments $\mathfrak{m}$ das scheinbare Moment

$$\mathfrak{m}' = \frac{1}{2}\,\mathfrak{m}$$

einführen und folglich das Verhältnis $\varkappa$ durch

$$\varkappa' = \frac{\varkappa}{2}$$

ersetzen; dabei wird (5) zu

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{m}'}{\varkappa'}\right) = [\mathfrak{m}'\,\mathfrak{H}'] \tag{5a}$$

in Übereinstimmung mit (4).

Wir sehen also, daß die zeitliche Änderung des Impulsmoments des Elektrons vom Standpunkte der gewöhnlichen Theorie aus einer Drehkraft entspricht, deren Moment $\mathfrak{f}' = [\mathfrak{m}'\mathfrak{H}']$ gleich der Hälfte des wirklichen Drehmoments $\mathfrak{f} = [\mathfrak{m}\mathfrak{H}']$ ist. Dementsprechend muß man bei der Betrachtung der durch diese Drehwirkung bedingten Energieänderung mit einer „scheinbaren“ magnetischen Energie $U' = -\frac{1}{2}(\mathfrak{m}\mathfrak{H}') = -(\mathfrak{m}'\mathfrak{H}')$ rechnen.

Es sei bemerkt, daß die obigen Resultate sich auf den Fall beziehen, daß kein echtes Magnetfeld vorhanden ist, d. h. daß die magnetische Feldstärke im „Kernkoordinatensystem“ $S$ verschwindet. Ist diese Feldstärke $\mathfrak{H}$ von Null verschieden, so muß man die Gleichung (5) durch die folgende allgemeinere Gleichung ersetzen

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}\right) = \frac{1}{2}[\mathfrak{m}\mathfrak{H}'] + [\mathfrak{m}\mathfrak{H}] \tag{6}$$

oder

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{m}'}{\varkappa'}\right) = [\mathfrak{m}'\mathfrak{H}'] + 2[\mathfrak{m}'\mathfrak{H}].$$

Die totale magnetische Energie drückt sich dabei durch die Summe

$$U = -\frac{1}{2}(\mathfrak{m}\mathfrak{H}') = (\mathfrak{m}\mathfrak{H}) \tag{6a}$$

aus.

Gegen die obige Thomassche Überlegung lassen sich aber schwerwiegende Einwände erheben.

Erstens behandelt sie das Impulsmoment und das magnetische Moment des Elektrons als invariante Größen, was sicher unrichtig ist, da dreidimensionale Vektoren sich bei einer Lorentztransformation in bestimmter Weise transformieren müssen.

Zweitens bezieht sich diese Theorie ausschließlich auf die „Rotationsbewegung“ des Elektrons. Es sollte daraus folgen, daß für die Translationsbewegung auch im Falle $\mathfrak{H} = 0$ nicht das halbe, sondern das volle magnetische Moment maßgebend ist, nach dem üblichen Ausdruck für die treibende Kraft $(\mathfrak{m}\,\mathrm{grad})\,\mathfrak{H}'$. Es fehlt noch der Beweis dafür, daß bei Fehlen eines äußeren magnetischen Feldes die Präzessionsgeschwindigkeiten der „Elektronenachse“ und der Bahnebene gleich sind, so daß das resultierende Impulsmoment nach Größe und Richtung konstant bleibt.

Im folgenden wollen wir die genauen Bewegungsgleichungen des „rotierenden“ Elektrons durch eine konsequente vierdimensionale Umgestaltung (im Sinne der speziellen Relativitätstheorie, ebenso wie bei

Thomas) der üblichen dreidimensionalen Gleichungen aufstellen. Dabei ergibt sich eine vollständige Lösung des in § 1 angedeuteten Widerspruchs zwischen der Erklärung der Multiplettstruktur und des Zeemaneffekts.

Es ergibt sich speziell, daß die Thomassche Gleichung (5) nicht die wirkliche, sondern nur die gemittelte säkulare Änderung des magnetischen Moments bestimmt, d. h. nur dann richtig wird, wenn man $\frac{d}{dt}\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{H}'$ durch die entsprechenden Mittelwerte ersetzt[1]).

§ 3. Der Momenttensor. Von irgend welchen Betrachtungen über die Struktur des Elektrons werden wir von vornherein absehen und es einfach als einen Punkt behandeln, dessen Eigenschaften durch gewissse Skalar-, Vektor- und Tensorgrößen charakterisiert werden.

Was speziell seine magnetischen Eigenschaften anbetrifft, so ist für ihre vollständige Charakterisierung die Angabe des dreidimensionalen Vektors des magnetischen Moments $\mathfrak{m}$ prinzipiell ungenügend, denn ein dreidimensionaler Vektor muß nur als der räumliche Anteil (Projektion) eines vierdimensionalen Vektors („Vierervektors") oder antimetrischen Tensors („Sechservektors") betrachtet werden.

Die magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ stellt bekanntlich den räumlichen Anteil des elektromagnetischen Feldtensors $F_{\alpha\beta} = -F_{\beta\alpha}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3, 4$) dar, dessen zeitlicher Anteil die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ nach dem Schema

$$\begin{pmatrix} F_{23} & F_{31} & F_{12} & F_{14} & F_{24} & F_{34} \\ H_1 & H_2 & H_3 & -iE_1 & -iE_2 & -iE_3 \end{pmatrix} \tag{I}$$

bestimmt. Dementsprechend wollen wir das magnetische Moment des Elektrons $\mathfrak{m}$ als den räumlichen Anteil eines antimetrischen Tensors $\mu_{\alpha\beta} = -\mu_{\beta\alpha}$ definieren nach dem Schema

$$\begin{pmatrix} \mu_{23} & \mu_{31} & \mu_{12} & \mu_{14} & \mu_{24} & \mu_{34} \\ m_1 & m_2 & m_3 & +ip_1 & +ip_2 & +ip_3 \end{pmatrix}, \tag{II}$$

wobei $p_1, p_2, p_3$ die räumlichen Komponenten eines dreidimensionalen Vektors $\mathfrak{p}$, der dem elektrischen Moment eines Dipols analog ist[2]), sind.

Diesen Vektor wollen wir aus der Bedingung bestimmen, daß er in dem Koordinatensystem $S'$, wo das Elektron momentan ruht, verschwinden soll ($\mathfrak{p}' = 0$). Dann folgt für ein beliebiges Koordinaten-

[1]) Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Pauli, die ich nach Abschluß meiner Arbeit bekommen habe, hat Herr Thomas eine Theorie derselben Art wie die unten dargestellte, unabhängig von mir entwickelt (Anm. bei der Korrektur).

[2]) Diese Analogie wird später klar zutage treten.

system S, in bezug auf welches das Elektron die Translationsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ hat, nach den bekannten Transformationsformeln für die Größen (II) und (I)

$$\mathfrak{p} = \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{m}\right]. \tag{7}$$

Dieses Resultat kann man auch unabhängig von den obigen Formeln folgendermaßen ableiten [1]). Es seien $x_\alpha$ die Koordinaten des Elektrons und die mit $ic$ multiplizierte Zeit ($ict = x_4$) in bezug auf das System $S$. Wir bilden aus $\mu_{\alpha\beta}$ und $\dot{x}_\alpha = \frac{d x_\alpha}{d\tau}$, wo $d\tau = dt\sqrt{1 - v^2/c^2}$ die Eigenzeit des Elektrons bedeutet, den vierdimensionalen Vektor $\mu_{\alpha\beta}\dot{x}_\beta$ (das Summationszeichen für gleiche Indexpaare werden wir im folgenden immer weglassen). Im „Ruhsystem" $S'$ müssen die Komponenten dieses Vektors $\mu'_{\alpha\beta}\dot{x}'_\beta$ verschwinden, denn es ist $\dot{x}'_1 = \dot{x}'_2 = \dot{x}'_3 = 0$ und, nach unserer Voraussetzung, $\mu'_{14} = \mu'_{24} = \mu'_{34} = 0$. Daraus aber folgt, daß für jedes andere Koordinatensystem $S$ die Gleichungen

$$\mu_{\alpha\beta}\dot{x}_\beta = 0, \tag{7a}$$

welche das Verschwinden des obigen Vektors aussprechen, erfüllt sind. Setzt man für $\mu_{\alpha\beta}$ und $\dot{x}_\beta$ die entsprechenden dreidimensionalen Ausdrücke ein, so bekommt man für $\alpha = 1, 2, 3$ die räumlichen Komponenten des Vektors:

$$\frac{c}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\left(\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{m}\right] - \mathfrak{p}\right),$$

während für $\alpha = 4$

$$\mu_{4\beta}\dot{x}_\beta = -\frac{i}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}(\mathfrak{v}\,\mathfrak{p})$$

wird. Aus dem Verschwinden des ersten Ausdrucks — d. h. aus der Gleichung (7) — folgt unmittelbar das Verschwinden des zweiten. Mittels der Tensorkomponenten $\mu_{\alpha\beta} = -\mu_{\beta\alpha}$ lassen sich bekanntlich die folgenden zwei invarianten skalaren Größen bilden

$$m^2 - p^2 = \tfrac{1}{2}\mu_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta}$$

und

$$(\mathfrak{m}\,\mathfrak{p}) = i(\mu_{23}\mu_{14} + \mu_{31}\mu_{24} + \mu_{12}\mu_{34}).$$

Dabei gilt wegen (7) (d. h. wegen $\mathfrak{p}' = 0$)

$$(\mathfrak{m}\,\mathfrak{p}) = \mathfrak{m}'\mathfrak{p}' = 0$$

und

$$m^2 - p^2 = m^2 - \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{m}\right]^2 = m'^2. \tag{8}$$

[1]) Nach einer Bemerkung von W. Pauli.

Die letzte Gleichung bestimmt die Abhängigkeit des magnetischen Moments des Elektrons von seiner Translationsgeschwindigkeit $\mathfrak{v}$. Man kann sie in die Form

$$m = \frac{\mu}{\sqrt{1 - v_\perp^2/c^2}}$$

umschreiben, wo $v_\perp$ die zu $\mathfrak{m}$ senkrechte Komponente von $\mathfrak{v}$ bedeutet; $m' = \mu$ ist der Betrag des magnetischen Moments im „Ruhsystem“.

§ 4. Die zeitliche Änderung des Momenttensors. Wir führen nun die vierdimensionalen Größen ein, die der magnetischen Energie $-(\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}) = -m_\alpha H_\alpha$ und dem magnetischen Drehmoment $[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}]$, d. h. dem Vektor oder antimetrischen Tensor mit den Komponenten $m_\alpha H_\beta - m_\beta H_\alpha$, entsprechen. Die vierdimensionale „Erweiterung“ der Energiefunktion ist offenbar der Skalar

$$U = -\tfrac{1}{2}\mu_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta} = -(\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}) - (\mathfrak{p}\,\mathfrak{E}). \tag{9}$$

Die entsprechende „Erweiterung“ für das Drehmoment ist gegeben, wie leicht einzusehen ist, durch den antimetrischen vierdimensionalen Tensor (Sechservektor)

$$f_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\gamma} F_{\beta\gamma} - \mu_{\beta\gamma} F_{\alpha\gamma} \tag{10}$$

mit dem räumlichen Anteil

$$(f_{23}, f_{31}, f_{12}) = [\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}] + [\mathfrak{p}\,\mathfrak{E}] \tag{10a}$$

und dem zeitlichen Anteil

$$-i\,(f_{14}, f_{24}, f_{34}) = -[\mathfrak{m}\,\mathfrak{E}] + [\mathfrak{p}\,\mathfrak{H}]. \tag{10b}$$

Das Impulsmoment des Elektrons definieren wir als den räumlichen Anteil des Tensors

$$\frac{1}{\varkappa}\,\mu_{\alpha\beta}$$

mit $\varkappa = \dfrac{e}{c\, m_0}$.

Die einfachste vierdimensionale „Erweiterung“ der Differentialgleichung (4) für die zeitliche Änderung von $\mu_{\alpha\beta}$ würde dann lauten

$$\frac{\dot{\mu}_{\alpha\beta}}{\varkappa} = f_{\alpha\beta}, \tag{11}$$

d. h.

$$\frac{\dot{\mathfrak{m}}}{\varkappa} = [\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}] + [\mathfrak{p}\,\mathfrak{E}] \tag{11a}$$

und

$$\frac{\dot{\mathfrak{p}}}{\varkappa} = [\mathfrak{p}\,\mathfrak{H}] - [\mathfrak{m}\,\mathfrak{E}], \tag{11b}$$

wo der Punkt die Differentiation nach der Eigenzeit bedeutet.

Die Gleichungen (11 a) und (11 b) könnten jedoch nur in dem Falle simultan erfüllt sein, daß die Vektoren $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{p}$ voneinander unabhängig (a priori) wären. Tatsächlich aber muß zwischen ihnen die Beziehung (7) bestehen, mit welcher die Gleichungen (11 a), (11 b) unvereinbar sind. Es ist nun leicht die sie zusammenfassende Gleichung (11) so zu modifizieren, daß die Bedingung (7 a) erfüllt ist. Zu diesem Zwecke führen wir einen zunächst unbestimmten vierdimensionalen Vektor $a_\alpha$ ein und bilden den invarianten Skalar

$$-\mu_{\alpha\beta}\, a_\alpha\, \dot{x}_\beta = -\tfrac{1}{2}\mu_{\alpha\beta}(a_\alpha \dot{x}_\beta - a_\beta \dot{x}_\alpha), \tag{12}$$

der nach (7 a) identisch verschwindet. Diesen Skalar fügen wir zu der „Energiefunktion" $U$ hinzu, d. h. wir ersetzen die letztere durch

$$U' = -\tfrac{1}{2}\mu_{\alpha\beta}(F_{\alpha\beta} + a_\alpha \dot{x}_\beta - a_\beta \dot{x}_\alpha) = -\tfrac{1}{2}\mu_{\alpha\beta}F'_{\alpha\beta}. \tag{12a}$$

Dementsprechend ersetzen wir den Tensor $f_{\alpha\beta}$ durch

$$f'_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\gamma}F'_{\beta\gamma} - \mu_{\beta\gamma}F'_{\alpha\gamma}, \tag{12b}$$

d. h.

$$f'_{\alpha\beta} = f_{\alpha\beta} + a_\gamma(\dot{x}_\alpha \mu_{\beta\gamma} - \dot{x}_\beta \mu_{\alpha\gamma}) \tag{12c}$$

und die „Bewegungsgleichung" (11) durch

$$\frac{\dot{\mu}_{\alpha\beta}}{\varkappa} = f'_{\alpha\beta} \tag{13}$$

oder, vollständig ausgeschrieben,

$$\frac{\dot{\mu}_{\alpha\beta}}{\varkappa} = \mu_{\alpha\gamma}F_{\beta\gamma} - \mu_{\beta\gamma}F_{\alpha\gamma} + a_\gamma(\dot{x}_\alpha \mu_{\beta\gamma} - \dot{x}_\beta \mu_{\alpha\gamma}). \tag{13a}$$

Wir bestimmen nun den Vektor $a_\alpha$ auf die Weise, daß diese Gleichung in Einklang mit der Beziehung (7 a) kommt. Und zwar folgt aus (13 a), unter Berücksichtigung von (7 a) und der identischen Beziehung

$$\dot{x}_\alpha \dot{x}_\alpha = -c^2,$$

$$\frac{\dot{\mu}_{\alpha\beta}}{\varkappa}\dot{x}_\beta = -\frac{1}{\varkappa}\mu_{\alpha\beta}\ddot{x}_\beta = \mu_{\alpha\gamma}F_{\beta\gamma}\dot{x}_\beta - a_\gamma \mu_{\alpha\gamma}\dot{x}_\beta \dot{x}_\beta = \mu_{\alpha\gamma}(F_{\beta\gamma}\dot{x}_\beta + a_\gamma c^2)$$

oder

$$\mu_{\alpha\gamma}\left(\frac{\ddot{x}_\gamma}{\varkappa} + F_{\beta\gamma}\dot{x}_\beta + a_\gamma c^2\right) = 0.$$

Es ergibt sich also

$$a_\gamma = \frac{1}{\varkappa c^2}(\varkappa F_{\gamma\beta}\dot{x}_\beta - \ddot{x}_\gamma). \tag{14}$$

Unabhängig von diesem Ausdruck für $a_\gamma$ bekommt man aus (13 a) unter Berücksichtigung von (7 a)

$$\frac{1}{\varkappa}\dot{\mu}_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\gamma}F_{\beta\gamma} - \mu_{\alpha\beta}\mu_{\beta\gamma}F_{\alpha\gamma} = 2\mu_{\alpha\beta}\mu_{\alpha\gamma}F_{\beta\gamma} = 0,$$

(wegen des antimetrischen Charakters von $F_{\beta\gamma}$), d. h.

$$\frac{d}{d\tau}\mu_{\alpha\beta}^2 = 0$$

oder

$$\tfrac{1}{2}\mu_{\alpha\beta}^2 = m^2 - p^2 = \mu^2 = \text{const.} \tag{15}$$

Diese Formel zeigt, daß das magnetische Moment des Elektrons (von einem „Ruhsystem" beurteilt) tatsächlich quantisiert werden kann; wäre sein Betrag nicht konstant, so könnte von seiner Quantisierung keine Rede sein.

Die Bewegungsgleichungen eines nicht magnetischen Elektrons lauten bekanntlich

$$m_0 \ddot{x}_\alpha = \frac{e}{c} F_{\alpha\beta} \dot{x}_\beta,$$

oder mit $\frac{e}{m_0 c} = \varkappa$

$$\ddot{x}_\alpha = \varkappa F_{\alpha\beta} \dot{x}_\beta. \tag{15a}$$

Vernachlässigt man die von dem magnetischen Moment herrührende Kraft im Vergleich mit der Lorentzkraft $e\left(\mathfrak{E} + \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{H}\right]\right)$, die dem Vierervektor $\frac{e}{c}F_{\alpha\beta}\dot{x}_\beta$ entspricht, so wird nach (15) und (15a)

$$a_\gamma \sim 0. \tag{15b}$$

In dieser Näherung, d. h. bei Vernachlässigung der durch die magnetische Kraft bedingten Störung in der Translationsbewegung des Elektrons, kann man also seine „Rotationsbewegung", d. h. die zeitliche Änderung des Vektors $\mathfrak{m}$, durch die einfachen Gleichungen (11) oder (11a) bestimmen.

Setzt man in (11) nach (7) $\mathfrak{p} = \left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{m}\right]$ ein, so wird

$$\frac{\dot{\mathfrak{m}}}{\varkappa} \simeq [\mathfrak{m}\mathfrak{H}] + \left[\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\mathfrak{m}\right]\mathfrak{E}\right]. \tag{16}$$

Wir betrachten nun den Fall, daß das Elektron sich um den Kern in einem schwachen äußeren Magnetfeld $\mathfrak{H}$ bewegt. Dann kann man in einer noch gröberen Näherung (unter Weglassung von in $1/c$ quadratischen Gliedern)

$$\mathfrak{E} \sim \frac{m_0}{e}\frac{d\mathfrak{v}}{dt} \tag{16a}$$

setzen. Dabei nimmt das zweite Glied auf der rechten Seite von (16) die Form

$$\frac{m_0}{e\,c}\left[[\mathfrak{v}\,\mathfrak{m}]\frac{d\mathfrak{v}}{dt}\right]$$

an. Wir wollen nun den Mittelwert dieses Ausdrucks für die ungestörte Bewegung berechnen.

Es ist (für die ungestörte Bewegung!)

$$\frac{\overline{d}}{dt}\,\overline{[[\mathfrak{v}\,\mathfrak{m}]\,\mathfrak{v}]} = \overline{\left[[\mathfrak{v}\,\mathfrak{m}]\frac{d\,\mathfrak{v}}{d\,t}\right]} + \overline{\left[\left[\frac{d\,\mathfrak{v}}{d\,t}\,\mathfrak{m}\right]\mathfrak{v}\right]} = 0.$$

Ferner gilt die Identität

$$\left[[\mathfrak{v}\,\mathfrak{m}]\frac{d\,\mathfrak{v}}{d\,t}\right] + \left[\left[\mathfrak{m}\frac{d\,\mathfrak{v}}{d\,t}\right]\mathfrak{v}\right] + \left[\left[\frac{d\,\mathfrak{v}}{d\,t}\,\mathfrak{v}\right]\mathfrak{m}\right] = 0.$$

Daraus folgt

$$\overline{\left[[\mathfrak{v}\,\mathfrak{m}]\frac{d\,\mathfrak{v}}{d\,t}\right]} = \frac{1}{2}\left[\mathfrak{m}\,\overline{\left[\frac{d\,\mathfrak{v}}{d\,t}\,\mathfrak{v}\right]}\right],$$

oder nach (16a) und (1)

$$\overline{\left[\left[\frac{\mathfrak{v}}{c}\,\mathfrak{m}\right]\mathfrak{E}\right]} \simeq \frac{1}{2\,c}[\mathfrak{m}\,[\mathfrak{E}\,\mathfrak{v}]] = \frac{1}{2}\,[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}']. \tag{16b}$$

Die säkulare Änderung des Vektors $\mathfrak{m}$ bestimmt sich folglich in der obigen Näherung aus der Gleichung

$$\frac{1}{\varkappa}\,\frac{d\,\overline{\mathfrak{m}}}{d\,t} \sim [\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}] + \tfrac{1}{2}\,[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}']. \tag{17}$$

Dies ist die korrigierte Tomassche Gleichung (6).

§ 5. Ableitung der Bewegungsgleichungen aus dem Hamiltonschen Prinzip. Wir werden nun eine strengere Ableitung der Differentialgleichung (13) für die „Rotationsbewegung“ des Elektrons auf Grund des Hamiltonschen Prinzips anführen; dabei werden sich zu gleicher Zeit die genauen Differentialgleichungen für die Translationsbewegung ergeben.

Wir setzen also wie üblich

$$\delta \int L\,d\,\tau = 0 \tag{18}$$

mit den Zusatzbedingungen

$$\dot{x}_\alpha^2 = -c^2. \tag{18a}$$

$$\mu_{\alpha\beta}\,\dot{x}_\beta = 0. \tag{18b}$$

Dabei schreiben wir die Lagrangesche Funktion in der Form

$$L = \frac{e}{c}\,\varphi_\alpha\,\dot{x}_\alpha + T^* + \tfrac{1}{2}\,\mu_{\alpha\beta}\,F_{\alpha\beta}, \tag{19}$$

wo $T^*$ die „kinetische Energie“ der Rotationsbewegung bedeutet.

Diese Energie betrachten wir, im Anschluß an die gewöhnliche dreidimensionale Mechanik, als eine Funktion der „Drehgeschwindigkeit“,

die wir durch den antimetrischen Tensor $\omega_{\alpha\beta} = -\omega_{\beta\alpha}$ charakterisieren werden. Dabei setzen wir definitionsweise

$$\delta T^* = \frac{\mu_{\alpha\beta}}{2\varkappa}\,\delta\,\omega_{\alpha\beta}. \tag{19a}$$

Zur Bestimmung der Variation von $\mu_{\alpha\beta}$ beachten wir zunächst die entsprechende Operation der gewöhnlichen Mechanik. Die bei einer virtuellen infinitesimalen Rotation $\delta\,\mathfrak{w}$ von der magnetischen Drehkraft $[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}]$ geleistete Arbeit ist gleich dem inneren Produkt $(\delta\,\mathfrak{w}\,[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}])$. Andererseits muß sie gleich der Abnahme der magnetischen Energie $-\delta\,(-\,\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}) = (\delta\,\mathfrak{m},\,\mathfrak{H})$ sein. Es ist also $(\delta\,\mathfrak{m},\,\mathfrak{H}) = (\delta\,\mathfrak{w},\,[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}])$ oder $(\delta\,\mathfrak{m},\,\mathfrak{H}) = ([\delta\,\mathfrak{w},\,\mathfrak{m}],\,\mathfrak{H})$, und folglich

$$\delta\,\mathfrak{m} = [\delta\,\mathfrak{w},\,\mathfrak{m}].$$

Die entsprechende vierdimensionale Variationsformel muß sich daraus auf dieselbe Art ergeben, wie die Formel (10) aus dem dreidimensionalen Ausdruck für das Drehmoment $[\mathfrak{m}\,\mathfrak{H}]$. Führt man also den vierdimensionalen antimetrischen „Rotationstensor" $\delta\,\Omega_{\alpha\beta}$, dessen räumlicher Anteil dem Vektor $\delta\,\mathfrak{w}$ gleich ist, ein, so wird

$$\delta\,\mu_{\alpha\beta} = \delta\,\Omega_{\alpha\gamma}\cdot\mu_{\beta\gamma} - \delta\,\Omega_{\beta\gamma}\cdot\mu_{\alpha\gamma}. \tag{19b}$$

Die Größen $\delta\,\Omega_{\alpha\beta}$ (ebenso wie $\delta\,\mathfrak{w}$) stellen selbstverständlich keine exakten Differentiale dar, d. h. es gibt keine der Koordinaten $x_\alpha$ entsprechende „Winkelkoordinate" $\Omega_{\alpha\beta}$ (nichtholonomes System). Trotzdem müssen offenbar nebst den Beziehungen

$$\delta\,\dot{x}_\alpha = \frac{d}{d\tau}\,\delta\,x_\alpha \tag{20}$$

auch die entsprechenden Vertauschungsbeziehungen für $\delta\,\Omega_{\alpha\beta}$ und $d\,\Omega_{\alpha\beta} = \omega_{\alpha\beta}\,d\tau$ gelten, d. h.

$$\delta\,\omega_{\alpha\beta} = \frac{d}{d\tau}\,\delta\,\Omega_{\alpha\beta}. \tag{20a}$$

Mittels der obigen Formeln und der Relationen

$$\delta\,\varphi_\alpha = \frac{\partial\,\varphi_\alpha}{\partial\,x_\gamma}\,\delta\,x_\gamma, \qquad \dot{\varphi}_\alpha = \frac{\partial\,\varphi_\alpha}{\partial\,x_\gamma}\,\dot{x}_\gamma,$$

$$\delta\,F_{\alpha\beta} = \frac{\partial\,F_{\alpha\beta}}{\partial\,x_\gamma}\,\delta\,x_\gamma, \quad \dot{F}_{\alpha\beta} = \frac{\partial\,F_{\alpha\beta}}{\partial\,x_\gamma}\,\dot{x}_\gamma$$

bekommen wir

$$\delta L = \frac{e}{c}\,\frac{\partial\,\varphi_\alpha}{\partial\,x_\gamma}\,\dot{x}_\alpha\,\delta\,x_\gamma - \frac{e}{c}\,\frac{\partial\,\varphi_\alpha}{\partial\,x_\gamma}\,\dot{x}_\gamma\,\delta\,x_\alpha + \frac{d}{d\tau}\left(\frac{e}{c}\,\varphi_\alpha\,\delta\,x_\alpha\right) - \frac{\dot{\mu}_{\alpha\beta}}{2\varkappa}\,\delta\,\Omega_{\alpha\beta}$$
$$+ \frac{d}{d\tau}\left(\frac{\mu_{\alpha\beta}}{2\varkappa}\,\delta\,\Omega_{\alpha\beta}\right) + \frac{1}{2}\,\mu_{\alpha\beta}\,\frac{\partial\,F_{\alpha\beta}}{\partial\,x_\gamma}\,\delta\,x_\gamma + \frac{1}{2}\,F_{\alpha\beta}\,(\delta\,\Omega_{\alpha\gamma}\,\mu_{\beta\gamma} - \delta\,\Omega_{\beta\gamma}\,\mu_{\alpha\gamma})$$

oder wegen
$$\frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\beta} - \frac{\partial \varphi_\beta}{\partial x_\alpha} = F_{\beta\alpha},$$
$$\delta L = \left(\frac{e}{c} F_{\alpha\beta} \dot{x}_\beta + \frac{1}{2} \mu_{\beta\gamma} \frac{\partial F_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha}\right) \delta x_\alpha$$
$$+ \frac{1}{2}\left(-\frac{\dot{\mu}_{\alpha\beta}}{\varkappa} + \mu_{\alpha\gamma} F_{\beta\gamma} - \mu_{\beta\gamma} F_{\alpha\gamma}\right) \delta \Omega_{\alpha\beta} + \frac{d}{d\tau}\left(\frac{e}{c} \varphi_\alpha \delta x_\alpha + \frac{\mu_{\alpha\beta}}{2\varkappa} \delta \Omega_{\alpha\beta}\right).$$

Ebenso wird, nach (18a) und (18b), bei Hinzufügung unbestimmter Lagrangescher Multiplikatoren $\lambda$ und $a_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3, 4$)
$$\lambda \dot{x}_\alpha \delta \dot{x}_\alpha = -\delta x_\alpha \frac{d}{d\tau}(\lambda \dot{x}_\alpha) + \frac{d}{d\tau}(\lambda \dot{x}_\alpha \delta x_\alpha) = 0$$
und
$$a_\alpha \delta(\mu_{\alpha\beta} \dot{x}_\beta) = \frac{1}{2}(a_\alpha \delta \mu_{\alpha\beta} \dot{x}_\beta - a_\beta \delta \mu_{\alpha\beta} \dot{x}_\alpha) = \frac{d}{d\tau}(a_\alpha \mu_{\alpha\beta} \delta x_\beta)$$
$$- \delta x_\alpha \frac{d}{d\tau}(\mu_{\beta\alpha} a_\beta) + \frac{1}{2}(a_\alpha \dot{x}_\beta - a_\beta \dot{x}_\alpha)(\delta \Omega_{\alpha\gamma} \mu_{\beta\gamma} - \delta \Omega_{\beta\gamma} \mu_{\alpha\gamma}) = 0$$
oder, wegen
$$\dot{x}_\beta \mu_{\beta\gamma} = \dot{x}_\alpha \mu_{\alpha\gamma} = 0,$$
$$a_\alpha \delta(\mu_{\alpha\beta} \dot{x}_\beta) = \frac{d}{d\tau}(a_\alpha \mu_{\alpha\beta} \delta x_\beta) - \delta x_\alpha \frac{d}{d\tau}(\mu_{\beta\alpha} a_\beta)$$
$$+ \frac{1}{2} \delta \Omega_{\alpha\beta} a_\gamma (\dot{x}_\alpha \mu_{\beta\gamma} - \dot{x}_\beta \mu_{\alpha\gamma}) = 0.$$

Es folgt also aus (18), (18a) und (18b) unter der üblichen Voraussetzung, daß die Variationen $\delta x_\alpha$, $\delta \Omega_{\alpha\beta}$ an den Grenzen des Integrals (18) verschwinden (durch Addition der obigen Ausdrücke und Nullsetzen der Koeffizienten von $\delta x_\alpha$ und $\delta \Omega_{\alpha\beta}$):
$$\frac{d}{d\tau}(\lambda \dot{x}_\alpha + \mu_{\beta\alpha} a_\beta) = \frac{e}{c} F_{\alpha\beta} \dot{x}_\beta + \frac{1}{2} \mu_{\beta\gamma} \frac{\partial F_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha} \tag{21}$$
und
$$\frac{1}{\varkappa} \dot{\mu}_{\alpha\beta} = \mu_{\alpha\gamma} F_{\beta\gamma} - \mu_{\beta\gamma} F_{\alpha\gamma} + a_\gamma (\dot{x}_\alpha \mu_{\beta\gamma} - \dot{x}_\beta \mu_{\alpha\gamma}).$$

Die letzte Gleichung fällt mit (13a) zusammen; die erste ist die Verallgemeinerung der gewöhnlichen Bewegungsgleichung (15a) für ein nicht magnetisches Elektron.

Dementsprechend setzen wir
$$\lambda = m_0 + \lambda', \tag{21a}$$
wo $\lambda'$ ein von dem magnetischen Moment des Elektrons abhängiges Zusatzglied bedeutet. Nach der Ausführung der Differentiation auf der linken Seite von (21) bekommen wir, nach (15),
$$\lambda' \ddot{x}_\alpha + \dot{\lambda}' \dot{x}_\alpha + \mu_{\beta\alpha} \dot{a}_\alpha + \dot{\mu}_{\beta\alpha} a_\beta = \varkappa m_0 c^2 a_\alpha + \frac{1}{2} \mu_{\beta\gamma} \frac{\partial F_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha}.$$

Daraus folgt durch Multiplikation mit $\dot{x}_\alpha$ wegen der Beziehungen $\dot{x}_\alpha^2 = -c^2$, $\dot{x}_\alpha \ddot{x}_\alpha = 0$ und $a_\alpha \dot{x}_\alpha = 0$:

$$-c^2 \dot{\lambda}' + \dot{\mu}_{\beta\alpha} a_\beta \dot{x}_\alpha = \frac{1}{2} \mu_{\beta\gamma} \frac{\partial F_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha} \dot{x}_\alpha = \frac{1}{2} \mu_{\beta\gamma} \frac{d F_{\beta\gamma}}{d\tau}$$

oder

$$-c^2 \dot{\lambda}' = \frac{d}{d\tau}\left(\frac{1}{2} \mu_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}\right) - \frac{1}{2} \dot{\mu}_{\alpha\beta} (F_{\alpha\beta} + a_\alpha \dot{x}_\beta - a_\beta \dot{x}_\alpha).$$

Nach (12a), (12b) und (13) haben wir

$$\frac{1}{2} \dot{\mu}_{\alpha\beta} (F_{\alpha\beta} + a_\alpha \dot{x}_\beta - a_\beta \dot{x}_\alpha) = \frac{1}{2} \dot{\mu}_{\alpha\beta} F'_{\alpha\beta} = \frac{\varkappa}{2} (\mu_{\alpha\gamma} F'_{\beta\gamma} - \mu_{\beta\gamma} F'_{\alpha\gamma}) F'_{\alpha\beta}$$

$$= \frac{\varkappa}{2} (\mu_{\alpha\beta} F'_{\gamma\beta} F'_{\alpha\gamma} - \mu_{\beta\alpha} F'_{\gamma\alpha} F'_{\gamma\beta}) = \varkappa \mu_{\alpha\beta} F'_{\alpha\gamma} F'_{\beta\gamma} = 0$$

wegen des antimetrischen Charakters des Tensors $\mu_{\alpha\beta}$. Es wird folglich

$$\lambda' = -\frac{1}{2c^2} \mu_{\alpha\beta} F_{\alpha\beta}. \tag{21 b}$$

Die Vermehrung der Masse $m_0$ ist also gleich der „relativen magnetischen Energie" des Elektrons (in bezug auf den Kern und andere das Feld $F_{\alpha\beta}$ erzeugende Teilchen), dividiert durch das Lichtgeschwindigkeitsquadrat.

Den Ausdruck $\mu_{\beta\alpha} a_\alpha$ in (21) kann man als die $\alpha$-Komponente des zusätzlichen Impulses deuten, der von der absoluten Energie des Elektrons, d. h. der kinetischen Energie seiner Rotation, herrührt.

Durch Einsetzen von (21a) in (21) ergibt sich wegen (15)

$$\frac{d}{d\tau} (\lambda' \dot{x}_\alpha + \mu_{\beta\alpha} a_\alpha) = c^2 m_0 \varkappa a_\alpha + \frac{1}{2} \mu_{\beta\gamma} \frac{\partial F_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha}. \tag{22}$$

Diese Gleichung kann man zur näherungsweisen Bestimmung von $a_\alpha$ benutzen. Und zwar wird, wenn man die linke Seite von (22) vernachlässigt, (da $c^2 m_0 \varkappa = e c$ ist)

$$a_\alpha = -\frac{1}{2ec} \mu_{\beta\gamma} \frac{\partial F_{\beta\gamma}}{\partial x_\alpha}. \tag{22a}$$

§ 6. Die Translationsbewegung des „rotierenden" Elektrons in einem Atom. Aus der Gleichung (21) folgt

$$x_\alpha \frac{d}{d\tau} (\lambda \dot{x}_\beta + \mu_{\gamma\beta} a_\gamma) - x_\beta \frac{d}{d\tau} (\lambda \dot{x}_\alpha + \mu_{\gamma\alpha} a_\gamma)$$

$$= \frac{1}{2} \mu_{\varrho\sigma} \left( x_\alpha \frac{\partial F_{\varrho\sigma}}{\partial x_\beta} - x_\beta \frac{\partial F_{\varrho\sigma}}{\partial x_\alpha} \right)$$

oder
$$\frac{d}{d\tau}\left\{\lambda\,(x_\alpha \dot{x}_\beta - x_\beta \dot{x}_\alpha) + a_\gamma\,(x_\alpha \mu_{\gamma\beta} - x_\beta \mu_{\gamma\alpha})\right\}$$
$$= \frac{1}{2}\,\mu_{\varrho\sigma}\left(x_\alpha \frac{\partial F_{\varrho\sigma}}{\partial x_\beta} - x_\beta \frac{\partial F_{\varrho\sigma}}{\partial x_\alpha}\right) - a_\gamma\,(\dot{x}_\alpha \mu_{\beta\gamma} - \dot{x}_\beta \mu_{\alpha\gamma}). \qquad (23)$$

Diese Gleichung kann als die Verallgemeinerung des „Flächensatzes", d. h. der üblichen Formel für die Änderungsgeschwindigkeit des gewöhnlichen Impulsmoments der Translationsbewegung $m_0\left[\mathfrak{r}\,\frac{d\,\mathfrak{r}}{d\,\tau}\right]$ gelten. Dabei wird dieses Impulsmoment durch den antimetrischen Tensor
$$I_{\alpha\beta} = \lambda\,(x_\alpha \dot{x}_\beta - x_\beta \dot{x}_\alpha) + a_\gamma\,(x_\alpha \mu_{\gamma\beta} - x_\beta \mu_{\gamma\alpha}) \qquad (23\text{a})$$
ersetzt, dessen räumlicher Anteil in erster Näherung mit $m_0\,[\mathfrak{r}\,\dot{\mathfrak{r}}]$ zusammenfällt. Es sei ferner bemerkt, daß das zweite Glied auf der rechten Seite von (23) entgegengesetzt gleich ist dem entsprechenden Zusatzgliede in der Formel (13a) für die Änderungsgeschwindigkeit des Impulsmoments der Rotationsbewegung. Setzt man
$$\frac{\mu_{\alpha\beta}}{\varkappa} = i_{\alpha\beta},$$
so wird für die Summe beider Momente nach (13a) und (23)
$$\frac{d}{d\tau}\,(i_{\alpha\beta} + I_{\alpha\beta}) = \mu_{\alpha\gamma} F_{\beta\gamma} - \mu_{\beta\gamma} F_{\alpha\gamma} + x_\beta \frac{\partial U}{\partial x_\alpha} - x_\alpha \frac{\partial U}{\partial x_\beta}, \qquad (23\text{b})$$
wo $U$ die „relative Energie"
$$U = -\tfrac{1}{2}\,\mu_{\varrho\sigma} F_{\varrho\sigma}$$
bedeutet.

Wir betrachten nun den Fall, daß das Elektron sich in einem radialsymmetrischen elektrischen Felde $\mathfrak{E} = \psi(r)\,\mathfrak{r}$, bei Fehlen eines (äußeren) Magnetfeldes, bewegt. In diesem Falle hat man $U = -(\mathfrak{p}\,\mathfrak{E}) = -\psi(\mathfrak{p}\,\mathfrak{r})$, und folglich für $\alpha, \beta = 1, 2, 3$
$$x_\beta \frac{\partial U}{\partial x_\alpha} - x_\alpha \frac{\partial U}{\partial x_\beta} = \psi\,(x_\alpha p_\beta - x_\beta p_\alpha) = E_\alpha p_\beta - E_\beta p_\alpha.$$
Das resultierende Drehmoment, welches dem räumlichen Anteil des Tensors auf der rechten Seite von (23b) entspricht, wird also gleich Null ($[p\,E] + [E\,p] = 0$).

Daraus folgt, daß das resultierende Impulsmoment des Elektrons, im betrachteten Falle, nach Größe und Richtung konstant bleiben muß.

Wie wir schon oben gesehen haben [Gleichung (15)] ist der Betrag des Tensors $\mu_{\alpha\beta}$ und folglich auch $i_{\alpha\beta}$ zeitlich konstant. In erster Näherung (bei Weglassen von in $\frac{1}{c}$ quadratischen Gliedern) kann man

folglich das Impulsmoment der Rotationsbewegung $\mathfrak{i} = \frac{\mathfrak{m}}{\varkappa}$ seinem Betrage nach als zeitlich konstant betrachten. Bezeichnet man das Impulsmoment der Translationsbewegung (d. h. den räumlichen Anteil des Tensors $I_{\alpha\beta}$) durch $\mathfrak{J}$, so folgt, wegen der Bedingung $\mathfrak{i} + \mathfrak{J} = \text{const}$, daß der Betrag von $\mathfrak{J}$ auch konstant bleibt, und daß beide Vektoren $\mathfrak{i}$ und $\mathfrak{J}$ um ihre Resultierende mit derselben Winkelgeschwindigkeit präzessieren. Dieses Resultat ist für die Atommechanik sehr wesentlich, denn sonst könnte man das Impulsmoment eines Atoms nicht quantisieren.

Führen wir statt der Impulsmomente $\mathfrak{i}$ und $\mathfrak{J}$ die entsprechenden magnetischen Momente $\mathfrak{m} = \varkappa\mathfrak{i}$ und $\mathfrak{M} = \frac{\varkappa}{2}\mathfrak{J}$ ein, so sieht man, daß die Summe $\mathfrak{m} + \mathfrak{M} = \frac{\varkappa}{2}(\mathfrak{i} + \mathfrak{J}) + \frac{\varkappa}{2}\mathfrak{i}$ keinen konstanten Vektor darstellt. Der Betrag dieses Vektors bleibt zwar konstant, seine Richtung aber muß um die Atomachse mit der obenerwähnten Winkelgeschwindigkeit präzessieren [1]). Diese Winkelgeschwindigkeit läßt sich nicht einfach bestimmen; die Formel (17) zeigt aber, daß ihr Mittelwert mit der gewöhnlichen Larmorgeschwindigkeit der Elektronenbahn in einem äußeren Magnetfelde $\overline{\mathfrak{H}}'$ übereinstimmt.

§ 7. Das elektromagnetische Feld eines „rotierenden" Elektrons. Betrachtet man das Elektron als eine Punktladung und sieht von seinem magnetischen Moment ab, so kann man sein elektromagnetisches Feld durch die Formeln

$$\varphi_\alpha = \frac{k}{2\pi i}\oint\frac{d x'_\alpha}{S^2} = \frac{k}{2\pi i}\oint\frac{\left(\frac{d x'_\alpha}{d\tau'}\right)}{S^2}d\tau' \tag{24}$$

für die Komponenten des Viererpotentials darstellen. Die Integration erstreckt sich dabei auf eine geschlossene Kurve in der komplexen $\tau'$-Ebene. [$\tau'$ Eigenzeit des Elektrons, $S^2 = \sum (x'_\alpha - x_\alpha)^2$ sein vierdimensionaler Abstand von dem „Aufpunkt" $x_\alpha$; $k = 2e$] [2]).

Enthält diese Kurve nur einen Pol des Integranden, nämlich den Pol, welcher der reellen Wurzel der Gleichung $R - c(t - t') = 0$ entspricht

$$\left[R^2 = \sum_1^3 (x'_\alpha - x_\alpha)^2\right],$$

[1]) So daß keine säkulare Änderung von $\mathfrak{m} + \mathfrak{M}$ auftritt.

[2]) Vgl. meine Arbeit „Zur Elektrodynamik punktförmiger Elektronen", ZS. f. Phys. **32**, 518, 1925.

so bekommt man durch Residuumbildung die bekannten Liénard-Wiechertschen Formeln für die retardierten Potentiale einer bewegten Punktladung

$$\varphi_\alpha = k \left\{ \frac{d x'_k}{d \tau'} \frac{1}{\frac{d (S^2)}{d \tau'}} \right\}_{t' = t - \frac{r}{c}} \tag{24a}$$

Wir wollen nun auf eine ganz analoge Weise das zusätzliche elektromagnetische Feld bestimmen, das durch die „Rotation" des Elektrons, d. h. sein magnetisches Moment bedingt wird.

Der entsprechende Anteil des Viererpotentials $\psi_\alpha$ muß sich offenbar durch den Momenttensor $\mu'_{\alpha\beta}$ und den Vierervektor $(x'_\alpha - x_\alpha)$, mittels einer komplexen Integration desselben Typus wie (24), darstellen lassen.

Da ferner $\psi_\alpha$ eine lineare Vektorfunktion von $\mu'_{\alpha\beta}$ sein muß, so kommen wir zum folgenden Ansatz

$$\psi_\alpha = \frac{Q}{2\pi i} \oint \mu'_{\alpha\beta} (x_\beta - x'_\beta) f(S) \, d\tau', \tag{25}$$

wo $Q$ einen Proportionalitätskoeffizienten und $f(S)$ eine zunächst unbekannte Funktion von $S$ bedeutet. Zur Bestimmung dieser Funktion setzen wir (25) in die Differentialgleichung

$$\sum_{\gamma=1}^{4} \frac{\partial^2 \psi_\alpha}{\partial x_\gamma^2} = 0$$

ein. Dabei ergibt sich

$$\frac{\partial}{\partial x_\gamma} f \cdot (x_\beta - x'_\beta) \mu'_{\alpha\beta} = \mu'_{\alpha\gamma} f + \mu'_{\alpha\beta} (x_\beta - x'_\beta) \frac{\partial f}{\partial x_\gamma},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_\gamma^2} f (x_\beta - x'_\beta) \mu'_{\alpha\beta} = 2 \mu'_{\alpha\gamma} \frac{\partial f}{\partial x_\gamma} + \mu'_{\alpha\beta} (x_\beta - x'_\beta) \frac{\partial^2 f}{\partial x_\gamma^2},$$

ferner

$$\frac{\partial f}{\partial x_\gamma} = \frac{d f}{d S} \frac{x_\gamma - x'_\gamma}{S}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x_\gamma^2} = \frac{d^2 f}{d S^2} \frac{(x_\gamma - x'_\gamma)^2}{S^2} + \frac{d f}{d S} \frac{S^2 - (x_\gamma - x'_\gamma)^2}{S^3},$$

und folglich

$$\sum_{\gamma=1}^{4} \frac{\partial^2 \psi_\alpha}{\partial x_\gamma^2} = \frac{Q}{2\pi i} \oint \mu'_{\alpha\beta} (x_\beta - x'_\beta) \left\{ \frac{d^2 f}{d S^2} + \frac{5}{S} \frac{d f}{d S} \right\} d\tau' = 0,$$

d. h.

$$\frac{d^2 f}{d S^2} + \frac{5}{S} \frac{d f}{d S} = 0.$$

Es wird also $f = \frac{1}{S^4}$, und nach (25)

$$\psi_\alpha = \frac{Q}{2\pi i} \oint \frac{\mu'_{\alpha\beta} (x_\beta - x'_\beta)}{S^4} d\tau'. \tag{25a}$$

Die Zusatzbedingung

$$\sum_{\alpha=1}^{4} \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0$$

ist, wie leicht einzusehen, wegen der Geschlossenheit des Integrationsweges erfüllt.

Zur Bestimmung der Koeffizienten $Q$ betrachten wir den einfachsten Fall eines **ruhenden** Elektrons mit einem nach Größe und Richtung konstanten Moment $\mathfrak{m}'$ ($\mathfrak{p}' = 0$). In diesem Falle bekommt man, indem der geschlossene Integrationsweg durch die imaginäre Zeitachse ersetzt wird[1]):

$$\psi_\alpha = + \frac{Q}{2\pi i} \mu'_{\alpha\beta} (x_\beta - x'_\beta) \int\limits_{t'=t-i\infty}^{t'=t+i\infty} \frac{dt'}{[R^2 - c^2(t'-t)^2]^2}$$

$$= - \frac{Q}{2\pi c} \mu'_{\alpha\beta} (x_\beta - x'_\beta) \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(x'_4 - x_4)}{[R^2 + (x'_4 - x_4)^2]^2},$$

d. h.

$$\psi_\alpha = - \frac{Q \mu'_{\alpha\beta} (x_\beta - x'_\beta)}{4 c R^3}.$$

Denkt man sich den Vektor $\mathfrak{R}$ vom Elektron zum Aufpunkt gezogen ($R_\alpha = x_\alpha - x'_\alpha$) und beachtet, daß $\varphi_1\,\varphi_2\,\varphi_3$ die Komponenten des Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ bedeuten, so wird

$$\mathfrak{A} = \frac{Q}{4c} \frac{[\mathfrak{R}\,\mathfrak{m}]}{R^3}$$

und $\varphi_4 = i\varphi = 0$.

Die obige Formel für $\mathfrak{A}$ stimmt mit dem üblichen Ausdruck für das Vektorpotential eines elementaren Stromes mit dem Moment $\mathfrak{m}$ überein, wenn man

$$Q = -4c \tag{25 b}$$

setzt.

Im allgemeinen Falle eines beliebig bewegten Elektrons kann man das Integral (25 a) durch Residuumbildung ausrechnen. Wir setzen dabei voraus, daß es sich um die Bestimmung der retardierten Potentiale handelt, d. h. um das Residuum in bezug auf den reellen Pol

$$R_0 - c(t - t'_0) = 0.$$

Führt man als unabhängige Variable die gewöhnliche (komplexe) Zeit $t'$ statt der Eigenzeit $\tau'$ (wobei $d\tau' = dt'\sqrt{1 - v'^2/c^2}$ ist) ein, so ergibt sich

$$S^4 = [R^2 - c^2(t-t')^2]^2 = [R + c(t-t')]^2 [R - c(t-t')]^2$$

---

[1]) l. c., S. 523.

und folglich für $t' \to t'_0$

$$R - c(t - t') = \left\{\frac{d}{dt'}[R - c(t - t')]\right\}(t' - t'_0) = c\left(1 - \frac{v'_R}{c}\right)(t' - t'_0),$$

d. h.

$$S^4 = c^2[R + c(t - t')]^2\left(1 - \frac{v'_R}{c}\right)^2 (t' - t'_0)^2.$$

wo $v'_R$ die Projektion der Geschwindigkeit des Elektrons im Zeitpunkt $t' = t'_0$ auf die $\mathfrak{R}_0$-Richtung bedeutet.

Wir bekommen also nach (25a)

$$\psi_\alpha = \frac{Q}{c^2\left(1 - \frac{v'_R}{c}\right)^2} \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{F_\alpha(t')}{(t' - t'_0)^2} dt'$$

mit der Abkürzung

$$F_\alpha(t') = \frac{\mu'_{\alpha\beta}(x_\beta - x'_\beta)\sqrt{1 - v'^2/c^2}}{[R + c(t - t')]^2}.$$

Da die Funktion $F(t')$ für $t' = t'_0$ von Null verschieden bleibt, so gilt bekanntlich

$$\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{F_\alpha(t')\,dt'}{(t' - t'_0)^2} = \left\{\frac{d}{dt'} F_\alpha(t')\right\}_{t' = t'_0}.$$

Es wird folglich, nach (25b),

$$\psi_\alpha = -\frac{4}{c\left(1 - \frac{v'_R}{c}\right)^2}\left\{\frac{d}{dt'}\frac{\mu'_{\alpha\beta}(x_\beta - x'_\beta)\sqrt{1 - v'^2/c^2}}{[R + c(t - t')]^2}\right\}_{t' = t'_0}.$$

Nach Ausführung der Differentiation ergibt sich wegen der Bedingung $\mu'_{\alpha\beta}\frac{dx'_\beta}{dt'} = 0$, mittels der Beziehung $c(t - t'_0) = R_0$,

$$\psi_\alpha = \frac{1}{\left(1 - \frac{v'_R}{c}\right)^2}\left\{\frac{x_\beta - x'_\beta}{cR^2}\frac{d}{dt'}\mu^*_{\beta\alpha} + \left(1 + \frac{v'_R}{c}\right)\frac{(x_\beta - x'_\beta)\mu^*_{\beta\alpha}}{R^3}\right\}, \tag{26}$$

wobei der Index „0" weggelassen und zur Abkürzung

$$\mu^*_{\beta\alpha} = \mu'_{\beta\alpha}\sqrt{1 - v'^2/c^2} \tag{26a}$$

gesetzt ist.

In dem Falle eines ruhenden Elektrons mit zeitlich veränderlichen Komponenten des Momenttensors $\mu_{\beta\alpha}$ reduziert sich (26) wegen $\mu_{\beta 4} = i p_\beta = 0$ auf

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{A} &= \frac{[\dot{\mathfrak{m}}\,\mathfrak{R}]}{cR^2} + \frac{[\mathfrak{m}\,\mathfrak{R}]}{R^3}\\ \varphi &= 0.\end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Es sei bemerkt, daß der Betrag des magnetischen Moments $|\mathfrak{m}|$ dabei nach (15) konstant bleiben muß[1]. Die obige Formel (27) kann als „nullte Näherung" auf den Fall eines nicht zu rasch bewegten Elektrons angewandt werden. Auf die Berechnung der elektrischen und magnetischen Feldstärke, die ohne Schwierigkeit nach den üblichen Formeln $\mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \varphi$, $\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$ geschieht, wollen wir hier nicht eingehen.

Wir wollen nun zum Schlusse noch auf die folgende Tatsache hinweisen.

Wenn den Elektronen ein magnetisches Moment von der Größe des Bohrschen Magnetons zugeschrieben wird, so müssen ihre magnetischen Wechselwirkungen, die bekanntlich der vierten Potenz des Abstandes umgekehrt proportional sind, für Abstände $< 10^{-11}$ cm ihre elektrischen (Coulombsche) Abstoßungskräfte überwiegen. Diese magnetischen Wechselwirkungen können sich schon in dem Werte der Abschirmungskonstanten für die inneren Elektronen von schweren Atomen kundgeben. In den Atomkernen müssen sie aber millionenmal größer als die elektrostatischen Kräfte sein. Schreibt man den Protonen ein Impulsmoment von derselben Größe wie den Elektronen zu und dementsprechend ein etwa 2000 mal kleineres magnetisches Moment, so wird ihre magnetische Wechselwirkung miteinander und mit den Elektronen auch die elektrostatischen Wechselwirkungen stark überwiegen. Es scheint also berechtigt zu sein zu behaupten, daß die Struktur der Atomkerne von den elektrischen Ladungen der Elektronen und Protonen praktisch unabhängig ist und hauptsächlich durch ihre magnetostatischen Wechselwirkungen (in Verbindung mit den üblichen Quantenbedingungen) bedingt werden muß. Es ergibt sich z. B., daß ein Elektron und ein Proton in einem Abstande von $5 \cdot 10^{-13}$ cm im statischen Gleichgewicht bleiben könnten. Dieses Gleichgewicht würde aber in bezug auf die Orientierung der magnetischen Achsen der beiden Teilchen unstabil sein. Nimmt man jedoch an, daß das Elektron um den Kern kreist, so ergibt

[1] Wäre der Momenttensor der Bedingung $\mu_{\alpha\beta} x'_\beta = 0$ nicht unterworfen, so müßten zu dem obigen Ausdruck für $\mathfrak{A}$ noch die folgenden zwei Terme hinzutreten:

$$\frac{\dot{\mathfrak{p}}}{c R} + \frac{\mathfrak{p}}{R^2},$$

und würde ferner sein:

$$q - \frac{(\mathfrak{R} \dot{\mathfrak{p}})}{c R^2} - \frac{(\mathfrak{p} \mathfrak{R})}{R^3}.$$

sich außer der gewöhnlichen einquantigen Bahn mit dem Radius $0{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm eine zweite einquantige Bahn vom Radius $3 \cdot 10^{-14}$ cm, die durch die magnetische Anziehung bedingt wird, wobei die elektrische Anziehung als schwache Störungskraft erscheint. Die obige Größe paßt sehr gut zu den Abmessungen der einfachsten Kerne. Man darf aber hier nicht die Schwierigkeit verschweigen, daß die Elektronenmasse wegen der großen Geschwindigkeit etwa auf das Tausendfache des gewöhnlichen Wertes anwächst, was zum Teil durch die Abnahme der wechselseitigen potentiellen Energie kompensiert wird. Diese Frage hoffe ich in einer späteren Mitteilung ausführlicher zu behandeln.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Dr. W. Pauli für die Anregung zu dieser Arbeit und manche wertvolle Ratschläge meinen besten Dank aussprechen. Ich muß ferner Herrn Prof. P. Langevin und meinem Freund Prof. G. Krutkow für einige Hinweise (letzterem auch für die Durchsicht des Manuskripts) herzlich danken.

Hamburg-Nizza, April 1926.

# Anwendung der Quantenmechanik auf das Problem der anomalen Zeemaneffekte.

Von **W. Heisenberg** und **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 16. März 1926.)

Von Uhlenbeck und Goudsmit ist zur Erklärung der anomalen Zeemaneffekte die Comptonsche Hypothese des rotierenden Elektrons herangezogen worden. Die vorliegende Arbeit untersucht das quantenmechanische Verhalten des durch diese Hypothese charakterisierten Atommodells. Das Ergebnis ist, daß die Zeemaneffekte und die Feinstrukturen der Dublettspektren durch die genannte Hypothese vollständig erklärt werden können.

Eine Untersuchung des magnetischen Verhaltens von Atomsystemen lehrt, daß auch nach den Gesetzen der Quantenmechanik Atomsysteme, die aus Punktladungen aufgebaut sind, stets normalen Zeemaneffekt zeigen müssen.

Zur Erklärung der anomalen Zeemaneffekte haben Uhlenbeck und Goudsmit die Hypothese herangezogen [1]), daß jedes einzelne Elektron Träger eines magnetischen Moments $\mathfrak{m}$ und eines entsprechenden mechanischen Drehimpulses $\mathfrak{s}$ sein solle. Dabei sollen $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{s}$ durch die Beziehung

$$\mathfrak{m} = \frac{e}{mc}\,\mathfrak{s} \tag{1}$$

verknüpft sein. Der Quotient von magnetischem und mechanischem Moment soll sich also von dem für Atomsysteme mit Punktladungen gültigen Werte $\frac{e}{2mc}$ um den Faktor 2 unterscheiden. Auf die Frage, welche Argumente sich vom Standpunkt der Elektrodynamik aus für und wider diese Hypothese anführen lassen, soll hier nicht eingegangen werden. Vielmehr soll im folgenden das quantenmechanische Verhalten des Uhlenbeck-Goudsmitschen Modells untersucht und das Ergebnis mit der Erfahrung verglichen werden. Bekanntlich führte die Anwendung der früher üblichen Quantenregeln auf dieses Modell zu Widersprüchen mit der Erfahrung.

---

[1]) Die Hypothese des rotierenden Elektrons stammt schon von A. Compton, Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1921. Die Anwendung dieser Hypothese auf das uns hier interessierende Problem der Zeemaneffekte wurde jedoch erst von E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, Heft 47, 1925, angegeben.



§ 1. Die Hamiltonsche Funktion des Modells. Wir nehmen im folgenden an, daß ein Elektron von der Ladung $-e$, dem magnetischen Moment $\mathfrak{m}$ und dem Drehimpuls $\mathfrak{s}$[1] $\left(\mathfrak{m} = \frac{e}{mc}\,\mathfrak{s}\right)$ um einen $Z$-fach positiv geladenen schweren Kern kreist; der Drehimpuls dieser Bewegung heiße $\mathfrak{k}$. Von außen möge ein magnetisches Feld $\mathfrak{H}$ die Bewegung des Elektrons stören. Magnetisch verhält sich dieses Modell offenbar genau wie das von Pauli und Landé vorgeschlagene, das bei der formalen Ordnung der komplizierten Spektren so große Dienste geleistet hat. Die beim Zusammenwirken mehrerer Valenzelektronen auftretenden Feinstrukturen und Zeemaneffekte lassen sich in den meisten Fällen auf die Feinstruktur und die Zeemaneffekte des oben beschriebenen einfachen Modells zurückführen.

Die Bewegung des Elektrons wird, wenn man vom Einfluß der Relativität, der Wirkung des äußeren Feldes und der Wirkung von $\mathfrak{m}$ absieht, durch die Pauli-Diracsche[2]) Theorie des Wasserstoffatoms gegeben.

Die hinzukommende Störungsenergie zerfällt in drei Teile,

$$H = H_1 + H_2 + H_3:$$

1. Der vom äußeren Feld $\mathfrak{H}$ herrührende Teil ist nach bekannten Regeln gegeben durch

$$H_1 = \mathfrak{H}\cdot\left(\frac{e}{2mc}\,\mathfrak{k}\right) + \mathfrak{H}\left(\frac{e}{mc}\,\mathfrak{s}\right) = \frac{e}{2mc}\,\mathfrak{H}\,(\mathfrak{k} + 2\mathfrak{s}). \tag{2}$$

2. Betrachtet man den Schwerpunkt des Elektrons als ruhend, den Kern als um das Elektron kreisend, so erzeugt der Kern am Orte des Elektrons das Magnetfeld

$$\mathfrak{H}_i = \frac{eZ}{c}\,\frac{[\mathfrak{r}\,\mathfrak{v}]}{r^3} = \frac{eZ}{mc}\,\frac{\mathfrak{k}}{r^3}.$$

Diesem Feld entspricht eine Larmorpräzession des Impulses $\mathfrak{s}$ vom Betrag $\frac{e}{mc}\,\mathfrak{H}_i$. Nach Thomas[3]) haben wir jedoch zu beachten, daß dies

---

[1]) Nach der Compton-Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese ist für das einzelne Elektron ein ganz bestimmter $\mathfrak{s}$-Impuls, nämlich quantenmechanisch $\mathfrak{s}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 s(s+1);\ s = \frac{1}{2}$ einzusetzen. Wir lassen hier aber $\mathfrak{s}$ zunächst unbestimmt, um auch die durch Kopplung mehrerer Elektronenmagnete entstehenden Multipletts (Tripletts, Quartetts usw.) mitbehandeln zu können.

[2]) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **36**, 336, 1926; P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **110**, März 1926.

[3]) L. H. Thomas, Nature **117**, 514, 1926.

die Larmorpräzession ist nur in dem eben betrachteten System, in dem der Schwerpunkt des Elektrons ruht. Um die Präzession zu bekommen in dem System, in dem der Kern oder besser der Schwerpunkt des ganzen Atoms ruht, muß noch eine Lorentztransformation ausgeführt werden. Für die Lamorpräzession in diesem letzteren, uns eigentlich interessierenden System ergibt sich so nach Thomas der Wert $\frac{e^2 Z}{2 m^2 c^2} \overline{\frac{1}{r^3}} \mathfrak{k}$. Diesem Wert entspricht in der Hamiltonschen Funktion offenbar ein Glied

$$H_2 = \frac{e^2 Z}{2 m^2 c^2} \overline{\frac{1}{r^3}} \mathfrak{k}\,\mathfrak{s}. \tag{3}$$

3. Die relativistische Massenveränderlichkeit gibt nach Sommerfelds Theorie zu einer Zusatzenergie vom Betrag

$$H_3 = -\frac{1}{2 m c^2}\left[W_0^2 + 2 e^2 Z W_0 \overline{\frac{1}{r}} + e^4 Z^2 \overline{\frac{1}{r^2}}\right] \tag{4}$$

Anlaß. Die Striche über den von $r$ abhängigen Gliedern bedeuten Mittelung über die ungestörte Bewegung. Wir werden im folgenden annehmen, daß die Störungsfunktion $H$ in der Quantenmechanik dieselbe Form hat wie in der klassischen Mechanik und Elektrodynamik. Als Begründung für diese Annahme läßt sich anführen, daß alle in $H$ vorkommenden Größen vertauschbar sind und daß daher nach dem Korrespondenzprinzip kaum Formen für $H$ in Betracht kommen dürften, die wesentlich von der hier abgeleiteten abweichen. Eine zwangläufige Begründung der hier angegebenen Störungsfunktionen läßt sich nicht geben, solange eine konsequent durchgeführte quantentheoretische Elektrodynamik fehlt.

§ 2. **Gedankengang der Störungsrechnung.** Bei der nun folgenden quantenmechanischen Rechnung dürfen wir annehmen, daß im ungestörten System die Absolutbeträge von $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{s}$ gequantelt, d. h. Diagonalmatrizen sind. Diese Annahme könnte für

$$\mathfrak{k}\left[\mathfrak{k}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right) k(k+1)\right]$$

als unberechtigt angesehen werden, da im ungestörten System die bekannte Entartung von $k$ besteht. Da aber in der Störungsenergie $H$ selbst nur $\mathfrak{k}$, nicht aber die zu $\mathfrak{k}$ konjugierte Perihellänge auftritt, so wird bei Mitberücksichtigung von $H$ doch die vorausgenommene Quantelung von $|\mathfrak{k}|$ eintreten; dies bedeutet physikalisch, daß nach dem hier zu untersuchenden Modell der Zeemaneffekt des Wasserstoffs dem der Alkaliatome vollkommen analog ist; bei den Alkaliatomen ist $|\mathfrak{k}|$ schon durch

die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen festgelegt. Eine analoge Betrachtung läßt sich für die Komponente $M_z$ des Gesamtimpulses $\mathfrak{M}$ des Atoms in der Feldrichtung anstellen. Das Ausgangssystem ist zwar hinsichtlich $M_z = \frac{h}{2\pi} m$ entartet; da aber in der Störungsenergie $H$ nur $m$, nicht aber die zu $m$ konjugierte Winkelvariable auftritt, so wird durch $H$ die Quantelung von $M_z$ doch eintreten. Wir werden also unsere Rechnungen vereinfachen können durch die Annahme, daß im Ausgangssystem $|\mathfrak{k}|$, $|\mathfrak{s}|$, $M_z$ nicht entartet und daher als Diagonalmatrizen quantenmäßig festgelegt seien.

Dann ist das Ausgangssystem nur noch hinsichtlich einer Koordinate entartet (vgl. die vollkommen analoge Behandlung des Modells nach der klassischen Mechanik [1]). Wir können diese Koordinate charakterisieren durch die Komponente $\mathfrak{s}_z = \frac{h}{2\pi} m_s$ des Eigenimpulses $\mathfrak{s}$ des Elektrons und die konjugierte Winkelvariable. Wir können sie aber auch charakterisieren durch den Gesamtimpuls $\mathfrak{M}$ und die zu ihm kanonisch konjugierte Variable.

Das Störungsverfahren der Quantenmechanik für entartete Systeme läßt sich folgendermaßen skizzieren [2]):

Gegeben sei irgend eine Lösung $p^0$, $q^0$ des ungestörten Problems, ferner die Störungsfunktion in Abhängigkeit von den Koordinaten des ungestörten Problems. Wäre das Ausgangssystem nicht entartet, so würde die der Störung entsprechende Zusatzenergie $W$ durch den Zeitmittelwert $H$ der Störungsfunktion über die ungestörte Bewegung gegeben sein. Dieser Mittelwert $H$ ist dann von selbst Diagonalmatrix. Ist jedoch das Ausgangssystem entartet, d. h. fallen etwa die Energiewerte der Zustände $n+1 \ldots n+r$ zusammen, so enthält der Mittelwert $H$ der Störungsenergie noch Glieder, die Übergängen zwischen den Zuständen $n+1 \ldots n+r$ entsprechen, d. h. $H$ ist keine Diagonalmatrix.

In diesem Falle soll mit den $p^0 q^0$ eine kanonische Transformation

$$\left.\begin{aligned} p' &= S^{-1} p^0 S, \\ q' &= S^{-1} q^0 S \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

vorgenommen werden, derart, daß

$$W = S^{-1} H S \tag{6}$$

---

[1]) Z. B. bei W. Pauli, ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923; **20**, 371, 1924.

[2]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926. Siehe bes. Kap. 3, § 2.

eine Diagonalmatrix wird. Die Transformationsmatrix $S$ enthält dabei, wie $H$, nur Glieder, die Übergängen zwischen Zuständen der Reihe $n+1, n+2 \ldots n+r$ entsprechen, und Diagonalglieder. Die Transformationsfunktion $S$ kann aufgefunden werden, indem man die $r$ Gleichungen mit $r$ Unbekannten

$$W S_k - \sum_l H_{kl} S_l = 0 \quad (k, l = n+1 \ldots n+r) \tag{7}$$

zu lösen sucht. Diese Lösungen existieren für $r$ verschiedene Werte von $W$, die „Eigenwerte" des Problems, zugleich die Zusatzenergien des gestörten Systems. Bedeute * Übergang zur konjugiert-komplexen Größe, $\sim$ Vertauschung der Indizes, so gilt für irgend zwei Eigenwerte $W_n$, $W_m$:

$$\left.\begin{aligned} W_n S_{kn} - \sum_l H_{kl} S_{ln} &= 0, \\ W_m S^*_{km} - \sum_l H^*_{kl} S^*_{lm} &= 0; \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

also

$$(W_n - W_m) \sum_{k=n+1}^{n+r} S_{kn} S^*_{km} = 0.$$

Normiert man noch durch

$$\sum_{k=n+1}^{n+r} S_{kn} S^*_{kn} = 1, \tag{9}$$

so gilt $S \, . \, \tilde{S}^* = 1$, und $S$ ist die gesuchte Transformationsmatrix. Durch Einsetzen in (5) erhält man in dieser Näherung die Koordinaten des gestörten Systems.

§ 3. **Durchführung der Rechnung.** Die Anwendung dieses Verfahrens auf das hier zu behandelnde Problem führt auf folgende allgemeine Rechnung:

1. Der Teil $H_3$ der Störungsenergie kann, da er die entarteten Koordinaten nicht enthält, zunächst weggelassen und nachträglich als additive Konstante hinzugefügt werden.

2. Für die Impulse $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{s}$ gelten nach den allgemeinen Regeln der Quantenmechanik (l. c.) die Relationen [1]):

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{k}^2 &= \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 k(k+1), \quad \mathfrak{s}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 s(s+1), \\ k_x k_y - k_y k_x &= -\varepsilon k_z{}^{1)} \left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i}\right), \\ \text{oder einfacher} \quad [\mathfrak{k}\,\mathfrak{k}] &= -\varepsilon \mathfrak{k}; \quad [\mathfrak{s}\,\mathfrak{s}] = -\varepsilon \mathfrak{s} \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

[1]) Da in der oben zitierten Arbeit die Drehimpulse mit dem entgegengesetzten Vorzeichen definiert waren, galt dort

$$M_x M_y - M_y M_x = \varepsilon M_z.$$

(die eckigen Klammern bedeuten das vektorielle Produkt). Jede Komponente von $\mathfrak{k}$ ist mit jeder Komponente von $\mathfrak{s}$ vertauschbar.

Setzt man

$$k_z = m_k \frac{h}{2\pi}, \quad s_z = m_s \frac{h}{2\pi},$$

so wird

$$\left.\begin{aligned}
(k_x + i k_y)(k, m_k - 1;\ k, m_k) &= \frac{h}{2\pi}\sqrt{k(k+1) - m_k(m_k - 1)},\\
(k_x - i k_y)(k, m_k;\ k\, m_k - 1) &= \frac{h}{2\pi}\sqrt{k(k+1) - m_k(m_k - 1)};\\
(s_x + i s_y)(s, m_s - 1;\ s, m_s) &= \frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s - 1)},\\
(s_x - i s_y)(s, m_s;\ s, m_s - 1) &= \frac{h}{2\pi}\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s - 1)}.
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Führt man jetzt statt $m_k$ die Variable $m$ durch die Gleichung $m = m_k + m_s$ ein, so ist zu $m_s$ jetzt kanonisch konjugiert die Differenz der bisher zu $m_k$ und $m_s$ kanonisch konjugierten „Knotenlängen" (vgl. die oben zitierte Rechnung nach der klassischen Mechanik). Also gilt

$$H_1 + H_2 = \frac{e}{2mc}\,\mathfrak{H}(\mathfrak{k} + 2\mathfrak{s}) + \frac{e^2 Z}{2m^2c^2}\,\overline{\frac{1}{r^3}}\cdot\mathfrak{k}\mathfrak{s}. \quad (12)$$

Mit den Abkürzungen

$$\frac{e}{2mc}|\mathfrak{H}|\frac{h}{2\pi} = \mu$$

und

$$\frac{1}{2}\frac{e^2 Z}{m^2c^2}\overline{\frac{1}{r^3}}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 = \lambda$$

folgt:

$$\begin{aligned}
H_1 + H_2 = \mu(k_z + 2s_z) + \lambda\Big(k_z s_z &+ \tfrac{1}{2}(k_x + i k_y)(s_x - i s_y)\\
&+ \tfrac{1}{2}(k_x - i k_y)(s_x + i s_y)\Big)
\end{aligned}$$

und

$$\left.\begin{aligned}
&(H_1 + H_2)(m_s, m_s) = \mu(m + m_s) + \lambda m_s(m - m_s),\\
&(H_1 + H_2)(m_s, m_s - 1)\\
&= \tfrac{1}{2}\lambda\sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s - 1)][k(k+1) - (m - m_s)(m - m_s + 1)]},\\
&(H_1 + H_2)(m_s - 1, m_s)\\
&= \tfrac{1}{2}\lambda\sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s - 1)][k(k+1) - (m - m_s)(m - m_s + 1)]}.
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Die Indizes $m$, $k$, $s$ sind als konstant auf der linken Seite dieser Gleichungen weggelassen worden.

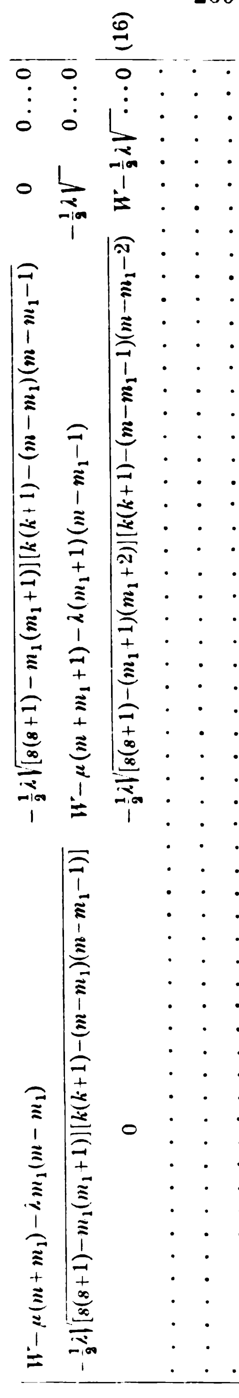
3. Die Zahl der zu einem gegebenen Wertesystem $k$, $s$, $m$ gehörigen Werte von $m_s$ bestimmt sich durch die Bedingungen:

$$\left.\begin{aligned} & -s \leq m_s \leq +s \\ \text{und} \quad & -k \leq m - m_s \leq +k \\ \text{oder} \quad & k + m \geq m_s \geq -k + m. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Die Transformationsfunktion $S$ erhält man nach (7) durch Lösung der linearen Gleichungen

$$W S_r - \Sigma H_{rl} S_l = 0, \tag{15}$$

wobei die Indizes $rl$ alle Werte von $m_s$ durchlaufen, die bei einem gegebenen Wertesystem $k$, $s$, $m$ möglich sind. Die Eigenwerte von $W$ ergeben sich durch Nullsetzen der Determinante mit den Gliedern $\delta_{rl} W - H_{rl}$. Bezeichnet man mit $m_1$ den kleinsten, mit $m_2$ den größten Wert von $m_s$, der bei gegebenem $k$, $s$, $m$ möglich ist, so ergibt sich Gleichung (16).



Wir haben also eine algebraische Gleichung $(m_2 - m_1 + 1)$-ten Grades für $W$ mit in $k$, $s$, $m$ rationalen Koeffizienten. Die Summe der Wurzeln ist gleich dem negativen Koeffizienten des zweiten Gliedes und daher gegeben durch

$$\sum_{n=m_1}^{m_2} W_n = \sum_{m=m_1}^{m_2} \mu (m + m_1) + \lambda m_1 (m - m_1). \tag{17}$$

Daß die Summe $\sum_{n=m}^{m_2} W_n$ linear in $\lambda$ und $\mu$ sei, ist die Aussage des sogenannten „Summationsprinzips“ der Zeemaneffekte.

4. Um die Resultate der quantenmechanischen Rechnung in allen Einzelheiten verfolgen zu können, wird es zweckmäßig sein, ein spezielles Beispiel zu untersuchen. Wir wählen dazu das Dublettmodell, d. h. $s = \frac{1}{2}$.

Die möglichen Werte von $m_s$ sind hier im allgemeinen $\pm \frac{1}{2}$, doch für $m = k + \frac{1}{2}$

ist $m_s$ nur des Wertes $+\frac{1}{2}$, für $m = k - \frac{1}{2}$ ist $m_s$ nur des Wertes $-\frac{1}{2}$ fähig. An Stelle von (16) tritt also im allgemeinen die Gleichung:

$$\begin{vmatrix} W - \mu(m - \frac{1}{2}) + \lambda(m + \frac{1}{2})\frac{1}{2} & -\frac{1}{2}\lambda\sqrt{k(k+1) - (m+\frac{1}{2})(m-\frac{1}{2})} \\ -\frac{1}{2}\lambda\sqrt{k(k+1) - (m+\frac{1}{2})(m-\frac{1}{2})} & W - \mu(m + \frac{1}{2}) - \lambda\frac{1}{2}(m - \frac{1}{2}) \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

oder

$$W^2 - \left(2\mu m - \frac{\lambda}{2}\right) W + \mu^2 (m^2 - \tfrac{1}{4}) - \mu\lambda \cdot m - \frac{\lambda^2}{4} k(k+1) = 0. \quad (19)$$

$$W = \mu m - \frac{\lambda}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{\mu^2 + 2\mu\lambda \cdot m + \lambda^2 (k + \tfrac{1}{2})^2}. \quad (20)$$

Für $m = k + \frac{1}{2}$ dagegen ergibt sich $m_s = \frac{1}{2}$ und

$$W = \mu(m + \tfrac{1}{2}) + \frac{\lambda}{2}(m - \tfrac{1}{2}), \quad (21)$$

für $m = -k - \frac{1}{2}$ folgt $m_s = -\frac{1}{2}$ und

$$W = \mu(m - \tfrac{1}{2}) - \frac{\lambda}{2}(m + \tfrac{1}{2}). \quad (22)$$

Führt man noch die Abkürzung

$$v = \frac{\lambda}{\mu}(k + \tfrac{1}{2})$$

ein, so wird

$$W = \mu\left(m - \frac{v}{k+\frac{1}{2}} \pm \sqrt{1 + 2\frac{m}{k+\frac{1}{2}}v + v^2}\right)$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} W_{m=k+\frac{1}{2}} &= \mu\left[m\left(1 + \frac{v}{2k+1}\right) - \frac{v}{k+\frac{1}{2}} + \tfrac{1}{2}\right] \\ &= \mu\left[k + 1 + v\left(\tfrac{1}{2} - \frac{1}{k+\frac{1}{2}}\right)\right], \\ W_{m=-k-\frac{1}{2}} &= \mu\left[m\left(1 - \frac{v}{2k+1}\right) - \frac{v}{k+\frac{1}{2}} - \tfrac{1}{2}\right] \\ &= \mu\left[-k - 1 + v\left(\tfrac{1}{2} - \frac{1}{k+\frac{1}{2}}\right)\right]. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Die Gleichungen (23) stimmen mit den aus der Voigtschen Kopplungstheorie [1]) bekannten Dublettformeln überein.

5. Wir gehen zur Berechnung der Intensitäten über. Zur Bestimmung der Transformationsfunktion $S$ lösen wir die Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} W S_{-\frac{1}{2}} - (H_1 + H_2)(-\tfrac{1}{2}, -\tfrac{1}{2}) S_{-\frac{1}{2}} \\ - (H_1 + H_2)(-\tfrac{1}{2}, +\tfrac{1}{2}) S_{+\frac{1}{2}} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

---

[1]) Vgl. z. B. A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. 8, 257, 1922.

Es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} S_{+\frac{1}{2}} &= C\cdot\left(W-\mu\left(m-\tfrac{1}{2}\right)+\frac{\lambda}{2}\left(m+\tfrac{1}{2}\right)\right), \\ S_{-\frac{1}{2}} &= C\cdot\frac{\lambda}{2}\sqrt{k(k+1)-\left(m^2-\tfrac{1}{4}\right)}, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

wo $C$ eine zunächst willkürliche Konstante darstellt. Unterscheidet man wieder die beiden Werte von $W$:

$$„W_{+\frac{1}{2}}“ \quad \text{und} \quad „W_{-\frac{1}{2}}“,$$

so folgt:

$$\left.\begin{aligned} S_{+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}} &= C_{+\frac{1}{2}}\cdot\left(W_{+\frac{1}{2}}-\mu\left(m-\tfrac{1}{2}\right)+\frac{\lambda}{2}\left(m+\tfrac{1}{2}\right)\right) \\ &= \tfrac{1}{2}C_{+\frac{1}{2}}\left(\mu+\lambda m+\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu m+\lambda^2\left(k+\tfrac{1}{2}\right)^2}\right), \\ S_{-\frac{1}{2},+\frac{1}{2}} &= C_{+\frac{1}{2}}\frac{\lambda}{2}\sqrt{k(k+1)-\left(m^2-\tfrac{1}{4}\right)}, \\ S_{+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &= \tfrac{1}{2}C_{-\frac{1}{2}}\cdot\left(\mu+\lambda m-\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu m+\lambda^2\left(k+\tfrac{1}{2}\right)^2}\right), \\ S_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &= C_{-\frac{1}{2}}\frac{\lambda}{2}\sqrt{k(k+1)-\left(m^2-\tfrac{1}{4}\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Aus der Normierungsbedingung (9) folgt schließlich:

$$\left.\begin{aligned} \left|C_{+\frac{1}{2}}\right| &= \frac{1}{\sqrt{\tfrac{1}{2}\left(\mu+\lambda m+\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu m+\lambda^2\left(k+\tfrac{1}{2}\right)^2}\right)\cdot\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu m+\lambda^2\left(k+\tfrac{1}{2}\right)^2}}}, \\ \left|C_{-\frac{1}{2}}\right| &= \frac{1}{\sqrt{\tfrac{1}{2}\left(-\mu-\lambda m+\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu m+\lambda^2\left(k+\tfrac{1}{2}\right)^2}\right)\cdot\sqrt{\mu^2+2\lambda\mu+\lambda^2\left(k+\tfrac{1}{2}\right)^2}}}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Für den Spezialfall $m = \pm\left(k+\tfrac{1}{2}\right)$ ergibt sich naturgemäß [vgl. (21) und (22)], weil hier keine Entartung vorliegt:

$$\left.\begin{aligned} S_{+\frac{1}{2},+\frac{1}{2}} &= 1, \quad S_{+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} = 0, \\ S_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &= 1, \quad S_{-\frac{1}{2},+\frac{1}{2}} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Die eigentliche Berechnung der Intensitäten geschieht jetzt durch Einsetzen von (26), (27), (28) in die Transformation (5). Für $p^0$, $q^0$ sind die Lösungen des ungestörten Systems einzufügen. Wir haben dabei zu beachten, daß die Koordinaten $q^0$ des Elektrons Diagonalmatrizen bezüglich $m_s$ sind.

Ferner genügt es, die Übergänge $k \rightarrow k-1$ zu betrachten, da die Übergänge $k \rightarrow k+1$ nichts Neues geben.

Aus der Arbeit von Born, Heisenberg und Jordan [l. c. Kap. 4, Gl. (33)] entnehmen wir:

$$\left.\begin{aligned} q_z^0\,(k,\, m,\, m_s;\; k-1,\, m,\, m_s) &= A\,(k)\sqrt{k^2-(m-m_s)^2}\,, \\ (q_x^0 + i\,q_y^0)\,(k,\, m-1,\, m_s;\; k-1,\, m,\, m_s) & \\ &= A\,(k)\cdot\sqrt{(k-m+m_s)\,(k-m+m_s+1)}\,, \\ (q_x^0 - i\,q_y^0)\,(k,\, m,\, m_s;\; k-1,\, m-1,\, m_s) & \\ &= A\,(k)\sqrt{(k+m-m_s)\,(k+m-m_s-1)}\,. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$A\,(k)$ bedeutet eine nur von $k$ abhängige Größe.

Durch Einsetzen von (26) bis (29) in (5) erhält man durch elementares Ausrechnen die gesuchten Intensitäten. Die allgemeinen Formeln sind aber ziemlich kompliziert. Wir geben im folgenden das Resultat für den Spezialfall des $D$-Linientypus an, betrachten also Übergänge $k = 1 \rightarrow k = 0$. Es ergibt sich aus (5):

$$\left.\begin{aligned}
|q'_z|^2\,(1,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2};\ 0,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}) &= \tfrac{1}{2}\,|A^2(1)|\left(1+\frac{\mu+\frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2+\lambda\mu+\frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\
|q'_z|^2\,(1,\ \tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2};\ 0,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}) &= \tfrac{1}{2}\,|A^2(1)|\left(1-\frac{\mu+\frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2+\lambda\mu+\frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\
|q'_z|^2\,(1,\ -\tfrac{1}{2},\ +\tfrac{1}{2};\ 0,\ -\tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2}) &= \tfrac{1}{2}\,|A^2(1)|\left(1+\frac{-\mu+\frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2-\lambda\mu+\frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\
|q'_z|^2\,(1,\ -\tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2};\ 0,\ -\tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2}) &= \tfrac{1}{2}\,|A^2(1)|\left(1-\frac{-\mu+\frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2-\lambda\mu+\frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\
|q'_x+i\,q'_y|^2\,(1,\ -\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2};\ 0,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}) &= |A^2(1)|\left(1+\frac{\mu-\frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2-\lambda\mu+\frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\
|q'_x+i\,q'_y|^2\,(1,\ -\tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2};\ 0,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}) &= |A^2(1)|\left(1-\frac{\mu-\frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2-\lambda\mu+\frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\
|q'_x+i\,q'_y|^2\,(1,\ -\tfrac{3}{2},\ -\tfrac{1}{2};\ 0,\ -\tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2}) &= |A^2(1)|\,.\,2, \\
|q'_x-i\,q'_y|^2\,(1,\ \tfrac{3}{2},\ \tfrac{1}{2};\ 0,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}) &= |A^2(1)|\,.\,2, \\
|q'_x-i\,q'_y|^2\,(1,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2};\ 0,\ -\tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2}) &= |A^2(1)|\,.\left(1-\frac{\mu+\frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2+\lambda\mu+\frac{9}{4}\lambda^2}}\right), \\
|q'_x-i\,q'_y|^2\,(1,\ +\tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2};\ 0,\ -\tfrac{1}{2},\ -\tfrac{1}{2}) &= |A^2(1)|\,.\left(1+\frac{\mu+\frac{1}{2}\lambda}{\sqrt{\mu^2+\lambda\mu+\frac{9}{4}\lambda^2}}\right).
\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Auch diese Intensitätsformeln stimmen überein mit den aus der Voigtschen Theorie hergeleiteten (vgl. A. Sommerfeld, l. c. S. 266).

§ 4. Spezielle Behandlung der Grenzfälle $\lambda \ll \mu$ und $\mu \ll \lambda$. Um den Vergleich der empirischen Ergebnisse mit der Theorie zu erleichtern, wird es zweckmäßig sein, die Resultate der Theorie für die Grenzfälle $\lambda \ll \mu$, $\lambda \gg \mu$ besonders herzuleiten. Der Grenzfall $\lambda \ll \mu$ ist ohne weiteres aus den Rechnungen des vorigen Abschnitts zu erhalten. In erster Näherung (bis auf Größen der Ordnung $\lambda^2$) z. B. zerfällt die Determinante (16) in das Produkt der Diagonalglieder, und es wird

$$W = (H_1 + H_2)(m_s, m_s).$$

Zur Berechnung des Grenzfalles $\mu \ll \lambda$ aber sind neue Überlegungen notwendig. Wir setzen zunächst $\mu = 0$; dann wird $H_1 = 0$, und es bleibt von $H_2$ ein Glied proportional $\mathfrak{k}\,\mathfrak{s}$. Nun wird es zweckmäßig sein, den Gesamtimpuls $\mathfrak{M}$ des Atoms

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{k} + \mathfrak{s}$$

einzuführen. Dann gilt wegen der Vertauschbarkeit von $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{s}$

$$\mathfrak{M}^2 = \mathfrak{k}^2 + \mathfrak{s}^2 + 2\,\mathfrak{k}\,\mathfrak{s}. \tag{31}$$

Da andererseits

$$\mathfrak{M}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 j\,(j+1),$$

so wird

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 \mathfrak{k}\,\mathfrak{s} &= \tfrac{1}{2}\big(j\,(j+1) - k\,(k+1) - s\,(s+1)\big) \\ \text{und}\qquad H_2 &= \tfrac{1}{2}\,\lambda\,\big(j\,(j+1) - k\,(k+1) - s\,(s+1)\big). \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

$H$ ist als Funktion von $j$ Diagonalmatrix.

Für kleine Werte von $\mu$ können wir jetzt das durch (32) charakterisierte System als das „ungestörte" betrachten. Im ungestörten System führt also jetzt das Atom eine Präzession um die Achse des Gesamtimpulses aus. Die Energiewerte des gestörten Systems sind gegeben durch die zeitlichen Mittelwerte von $H_1$ über die ungestörte Bewegung. Denkt man sich $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{s}$ zerlegt in je eine Komponente parallel und eine senkrecht zu $\mathfrak{M}$, so wird die letztere eben wegen jener Präzession bei der Mittelung wegfallen und nur die erstere einen Beitrag zu $H_1$ liefern.

Wir können diese der klassischen Mechanik entlehnte Betrachtungsweise in die Quantenmechanik übernehmen, da alle in Betracht kommenden Größen vertauschbar sind.

Es wird die in Richtung von $\mathfrak{M}$ genommene

$$(\text{Komponente von } \mathfrak{k}) = \frac{(\mathfrak{M}\,.\,\mathfrak{k})}{\mathfrak{M}^2}\cdot\mathfrak{M}$$

und die

$$(\text{Komponente von } \mathfrak{s}) = \frac{(\mathfrak{M}\,\mathfrak{s})}{\mathfrak{M}^2}\cdot\mathfrak{M},$$

also

$$\left.\begin{aligned}\overline{H_1} &= \frac{e}{2mc}\mathfrak{H}\,.\,\mathfrak{M}\left(\frac{(\mathfrak{M}\,\mathfrak{k})}{\mathfrak{M}^2} + 2\frac{(\mathfrak{M}\,\mathfrak{s})}{\mathfrak{M}^2}\right)\\ &= \frac{e}{2mc}\mathfrak{H}\,.\,\mathfrak{M}\left(1 + \frac{(\mathfrak{M}\,\mathfrak{s})}{\mathfrak{M}^2}\right)\\ &= \mu\,.\,m\left(1 + \frac{j(j+1) - k(k+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}\right),\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

schließlich allgemein für $\mu \ll \lambda$:

$$\left.\begin{aligned}\overline{H_1 + H_2} = \mu\cdot m\left(1 + \frac{j(j+1) - k(k+1) + s(s+1)}{2j(j+1)}\right)\\ + \tfrac{1}{2}\lambda\big(j(j+1) - k(k+1) - s(s+1)\big).\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Gleichung (34) stimmt überein mit den Landéschen Formeln ($g$- und $\gamma$-Werte, „Intervallproportionen").

§ 5. Berechnung der Feinstruktur ohne Feld. Die bisherigen Rechnungen haben allgemein den Beweis erbracht, daß die Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese die Zeemaneffekte sowie die Intervallproportionen in Übereinstimmung mit der Erfahrung wiedergibt.

Zur Entscheidung der Frage, ob die zugrunde gelegte Hypothese auch die absoluten Werte der Intervalle richtig wiedergibt, müssen noch die Werte von $\lambda$ und $H_3$ ausgerechnet werden.

Es handelt sich also um die Berechnung der Mittelwerte

$$\overline{\frac{1}{r}},\quad \overline{\frac{1}{r^2}},\quad \overline{\frac{1}{r^3}}.$$

Wir werden dieser Rechnung das zweidimensionale Wasserstoffatom[1]) zugrunde legen; es gilt dann für die Energie des ungestörten Atoms:

$$H_0 = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2) - \frac{e^2 Z}{r}.$$

$$\left.\begin{aligned}p_x x - x p_x = \frac{h}{2\pi i};\quad p_y y - y p_y = \frac{h}{2\pi i};\\ x y - y x = 0;\quad p_x p_y - p_y p_x = 0.\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

[1]) Die exakten Berechnungen der Mittelwerte für den dreidimensionalen Fall sind von W. Pauli ausgeführt worden und geben dasselbe Resultat wie die obigen Rechnungen.

Führt man Polarkoordinaten ein nach den Formeln:

$$\left.\begin{array}{c} r^2 = x^2 + y^2; \quad p_r = m\dot{r}; \quad \varphi = \operatorname{arctg}\frac{y}{x}; \\ p_\varphi = m(x\dot{y} - y\dot{x}) = m r^2 \dot{\varphi}, \end{array}\right\} \tag{36}$$

so gilt

$$\left.\begin{array}{l} H_0 = \frac{1}{2m}\left[p_r^2 + \frac{1}{r^2}\left(p_\varphi^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\right)\right] - \frac{e^2 Z}{r}; \\ p_r r - r p_r = \frac{h}{2\pi i}; \quad p_\varphi \varphi - \varphi p_\varphi = \frac{h}{2\pi i}; \\ r\varphi - \varphi r = 0; \quad p_r p_\varphi - p_\varphi p_r = 0. \end{array}\right\} \tag{36 a}$$

Nach der mehrfach zitierten Arbeit Quantenmechanik II [S. 600, Gleichung (17)] ist $p_\varphi$ gequantelt

$$p_\varphi = m_0 \frac{h}{2\pi},$$

wobei wir, um mit Paulis Ergebnissen (l. c.) in Einklang zu kommen, $m_0$ als halbzahlig voraussetzen; und zwar wird $m_0 - \frac{1}{2}$ mit dem oben eingeführten $k$ identisch. Die Hamiltonsche Funktion hat nämlich beim dreidimensionalen Problem nach Pauli die Form

$$H_0 = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{1}{r}\mathfrak{k}^2\right) - \frac{e^2 Z}{r}. \tag{37}$$

Will man (36 a) und (37) zur Übereinstimmung bringen, so folgt:

$$\mathfrak{k}^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 k(k+1) = p_\varphi^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\left(m_0^2 - \frac{1}{4}\right).$$

Der Mittelwert $\overline{\frac{1}{r}}$ ergibt sich nun zunächst aus der Gleichung [Quantenmechanik II, S. 577, Gleichung (17)]:

$$-\overline{\frac{Z e^2}{r}} = \overline{E}_{\text{pot}} = -2\,\overline{E}_{\text{kin}} = 2\,W_0. \tag{38}$$

Hierin ist

$$W_0 = H_0 = -\frac{R h Z^2}{n^2},$$

wo $n$ eine ganze Zahl bedeutet. Ferner schließt man nach Pauli aus den Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d}{dt}p_r = -\frac{\partial H_0}{\partial r} = -\frac{1}{m r^3}\left[p_\varphi^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\right] + \frac{e^2 Z}{r^2}; \tag{39}$$

also durch zeitliche Mittelung:

$$\overline{\frac{e^2 Z}{r^2}} = \overline{\frac{1}{m r^3}} \cdot \left[p_\varphi^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2\right]. \tag{40}$$

Schließlich gilt nach (36)

und
$$\left.\begin{aligned} m r^2 \dot{\varphi} &= p_\varphi \\ \frac{\overline{p_\varphi}}{m r^2} &= \overline{\dot{\varphi}}. \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

Denkt man sich nun die zur Hauptquantenzahl $n$ bzw. zu der ihr entsprechenden Wirkungsvariablen $J = n h$ konjugierte Winkelvariable[1]) eingeführt, so wird, analog der klassischen Theorie, gelten

$$\overline{\dot{\varphi}} = 2 \pi w = -2 \pi \frac{\partial H_0}{\partial J} = + \frac{4 \pi R Z^2}{n^3}. \tag{42}$$

Aus den Gleichungen (38), (40), (41) und (42) ergibt sich schließlich, unter Benutzung der Beziehung $p_\varphi = \frac{h}{2\pi}(k + \frac{1}{2})$:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\frac{1}{r}} &= \frac{1}{e^2} \cdot \frac{2 R h Z}{n^2}; \\ \overline{\frac{1}{r^2}} &= \frac{m}{p_\varphi} \cdot \overline{\dot{\varphi}} = \frac{m}{\frac{h}{2\pi}(k + \frac{1}{2})} \cdot \frac{4 \pi R Z^2}{n^3} = \frac{8 \pi^2 m R Z^2}{h (k + \frac{1}{2}) n^3}; \\ \overline{\frac{1}{r^3}} &= \overline{\frac{1}{r^2}} \cdot \frac{e^2 Z m}{p_\varphi^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2} = \frac{m^2 e^2 R Z^3 . 32 \pi^4}{k (k + \frac{1}{2})(k + 1) n^3 h^3}. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes wird also nach (2) bis (4), (34) und (43) die gesamte Störungsenergie gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} H_2 + H_3 &= \frac{1}{2} \frac{e^2 Z}{m^2 c^2} \cdot \frac{4 \pi^2 m^2 e^2 R Z^3 \left(j (j + 1) - k (k + 1) - s (s + 1)\right)}{h k (k + \frac{1}{2})(k + 1) n^3} \\ &\quad - \frac{1}{2 m c^2}\left(-\frac{3 R^2 h^2 Z^4}{n^4} + \frac{8 \pi^2 m e^4 R Z^4}{h (k + \frac{1}{2}) n^3}\right) \\ &= \frac{2 R^2 h^2 Z^4}{n^3 m c^2}\left(\frac{j (j + 1) - k (k + 1) - s (s + 1)}{2 k (k + \frac{1}{2})(k + 1)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{k + \frac{1}{2}} + \frac{3}{4 n}\right). \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Für Dublettatome ($s = \frac{1}{2}$), d. h. für die Spektren des Wasserstoffs, der Alkalien und für die Röntgenspektren, ist eine genaue empirische Prüfung dieser Formel möglich: Erfahrungsgemäß fallen hier (bei Ver-

[1]) Die Berechtigung zur Einführung solcher Variablen ist durch die Arbeit von Born und Wiener (ZS. f. Phys. **36**, 174, 1926) und die oben angeführte Arbeit von Dirac erwiesen.

nachlässigung der Wechselwirkung der Elektronen aufeinander) zwei Energieniveaus von verschiedenem $k$, aber gleichem $j$ zusammen. Der Abstand zweier Niveaus von gleichem $k$ und verschiedenem $j$ wird durch die Sommerfeldsche Feinstrukturformel gegeben.

In Gleichung (44) sind die Werte $s = \frac{1}{2}$, $j = k \pm \frac{1}{2}$ einzusetzen; es ergibt sich

für $k = j - \frac{1}{2}$:

$$H_2 + H_3 = \frac{2R^2h^2Z^4}{n^3mc^2}\left(\frac{1}{2j(j+\frac{1}{2})} - \frac{1}{j} + \frac{3}{4n}\right)$$

$$= \frac{2R^2h^2Z^4}{n^3mc^2}\left(-\frac{1}{j+\frac{1}{2}} + \frac{3}{4n}\right);$$

für $k = j + \frac{1}{2}$:

$$H_2 + H_3 = \frac{2R^2h^2Z^4}{n^3mc^2}\left(-\frac{1}{2(j+\frac{1}{2})(j+1)} - \frac{1}{j+1} + \frac{3}{4n}\right)$$

$$= \frac{2R^2h^2Z^4}{n^3mc^2}\left(-\frac{1}{j+\frac{1}{2}} + \frac{3}{4n}\right). \quad (45)$$

Also allgemein für $s = \frac{1}{2}$:

$$H_2 + H_3 = \frac{2R^2h^2Z^4}{n^3mc^2}\left(-\frac{1}{j+\frac{1}{2}} + \frac{3}{4n}\right). \quad (46)$$

Die Formel (46) gibt die Erfahrungstatsachen vollständig wieder. Insbesondere folgt aus dem Nichtauftreten von $k$ in Gleichung (46), daß die „Abschirmungsdubletts“ durch die Uhlenbeck-Goudsmitsche Theorie erklärt werden. Ferner stimmen die Aufspaltungen der magnetischen Dubletts mit den aus der Sommerfeldschen Feinstrukturformel gewonnenen überein.

Obwohl die Frage, wie weit die Grundannahmen (2) bis (4) der hier dargestellten Theorie frei von Willkür sind, noch nicht entschieden werden kann, so wird man die Ergebnisse unserer Rechnungen doch als wichtige Stütze für die Compton-Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese einerseits, für die Quantenmechanik andererseits ansehen können.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Untersuchungen an Metallkristallen. IV[1]). Thermoelektrische Eigenschaften von Zink und Cadmium.

Von **E. Grüneisen** und **E. Goens** in Charlottenburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1926.)

**An Einkristallstäbchen aus Zink und Cadmium, parallel und senkrecht zur hexagonalen Achse orientiert, sind die Thermospannungen gegen Kupfer zwischen — 253° und verschiedenen Temperaturen bis + 100° C gemessen. Hieraus sind die Thermokräfte und unter der Voraussetzung, daß die Kelvinschen Gleichungen streng gelten, die Peltiereffekte und Thomsonkoeffizient-Differenzen für die Kombination der beiden kristallographischen Hauptrichtungen abgeleitet. Der Verlauf dieser drei Größen mit der Temperatur läßt Gesetzmäßigkeiten, insbesondere einen Zusammenhang mit den Atomschwingungsfrequenzen, erkennen, konnte aber bisher nicht auf eine rationelle Formel gebracht werden.**

1. Für die theoretische Deutung der Thermokräfte in Metallen ist es erschwerend, daß bei der Messung immer nur die Differenz der Thermokräfte zweier verschiedener Metalle zur Wirkung kommt. Mißt man z. B. die Änderung der thermoelektrischen Kraft einer Metallkombination mit sinkender Temperatur, so erhält man je nach der Wahl der Metalle Funktionen ganz verschiedenen Charakters, die anscheinend nur darin übereinstimmen, daß sie dem Werte Null beim absoluten Nullpunkt zustreben, wie dies Nernst aus seinem Theorem gefolgert hat[2]). Man kann einfachere Funktionen erwarten, wenn man ein und dasselbe Metall in zwei thermoelektrisch verschiedenen Richtungen vergleicht, wie das bei nicht regulären Metallkristallen möglich ist. Denn gewisse, durch die Verschiedenheit der Atome bedingte Einflüsse auf die Thermokraft werden bei einem solchen Vergleich verschiedener Richtungen jedenfalls eliminiert werden können. Bisher gibt es aber nur wenige Beobachtungen über die Thermokräfte in Metallkristallen[3]). Von diesen beziehen sich

[1]) Die Teile I, II, III finden sich in ZS. f. Phys. **26**, 235; **26**, 250; **29**, 141, 1924.

[2]) Vgl. G. Wietzel, Ann. d. Phys. **48**, 605, 1914; W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, 2. Aufl., Halle a. S. 1924, S. 177.

[3]) Über die ältere Literatur siehe W. Voigt, Kristallphysik, Leipzig 1910, S. 534 ff.; ferner G. Borelius und A. E. Lindh, Ann. d. Phys. **51**, 607, 1916, sowie die soeben erschienene Untersuchung von P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. **11**, 608, 1925.

die Messungen von Borelius und Lindh auf Wismut zwischen $-170$ und $+290^0$ C, die von Bridgman auf Zinn, Wismut, Zink und Cadmium, aber nur zwischen $+20$ und $+100^0$ C. Wir hoffen deshalb durch die im folgenden mitgeteilten Messungen der Thermokraft an Zink- und Cadmiumkristallen $\perp$ und $\|$ zur hexagonalen Achse zwischen $+100^0$ und $-253^0$ C für theoretische Untersuchungen nützliche Beiträge zu liefern.

2. Aus dem Vorrat unserer Kristallstäbchen, über deren Herstellung, Dimensionen und Orientierung $\varphi$ wir früher berichtet haben (siehe I, II, III), wählten wir für die thermoelektrischen Messungen die etwa 20 cm langen, 2,5 bis 4 mm dicken Stäbchen

Zn 60 ($\varphi = 23^0$); Zn 19 ($\varphi = 88^0$); Cd 54 ($\varphi = 0^0$); Cd 49 ($\varphi = 84^0$).

Sie bestehen aus sehr reinem Metall, wie z. B. die Beobachtungen über ihr elektrisches Leitvermögen bei $-253^0$ C lehren (II).

Wir maßen die Thermokraft jedes Kristalls gegen eine bestimmte Sorte Draht aus reinem Kupfer, von dem je ein Stück an jedem Ende des Stäbchens angelötet war. Ist bei irgend einer Temperatur $e_\varphi$ die Thermokraft Kristall – Kupfer für die Kristallrichtung, welche den Winkel $\varphi$ mit der hexagonalen Achse einschließt, und sind $e_\|$ und $e_\perp$ die entsprechenden Thermokräfte $\|$ und $\perp$ zur Achse, so ist [1])

$$e_\varphi = e_\| \cos^2 \varphi + e_\perp \sin^2 \varphi = e_\perp + (e_\| - e_\perp) \cos^2 \varphi. \tag{1}$$

Für eine andere Kristallrichtung gilt entsprechend

$$e_{\varphi'} = e_\perp + (e_\| - e_\perp) \cos^2 \varphi',$$

also auch

$$e_\varphi - e_{\varphi'} = (e_\| - e_\perp)(\cos^2 \varphi - \cos^2 \varphi'). \tag{2}$$

Aus dieser Gleichung gewinnt man also $e_\| - e_\perp$, d. h. die Thermokraft der Kristallrichtungen $\|$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse, wenn $e_\varphi - e_{\varphi'}$, $\varphi$ und $\varphi'$ bekannt sind. Damit erhält man weiterhin aus Gleichung (1) $e_\perp$ und $e_\|$ einzeln.

Da in Wirklichkeit nicht die differentiellen Thermokräfte $e$, sondern die Thermospannungen $E = \int_{t_1}^{t_2} e\,dt$ zwischen zwei verhältnismäßig weit auseinander liegenden Temperaturen beobachtet werden, so fragt es sich, ob die Form der Gleichungen (1) und (2) für $E$ statt $e$ unverändert bleibt. Das ist offenbar nur dann der Fall, wenn $\varphi$ von der Temperatur unabhängig ist. Das trifft in der Nähe der Achsenrichtungen zu. Für

[1]) W. Voigt, Kristallphysik, S. 517, 1910.

solche Winkel $\varphi$ also, welche sich von den Werten 0° und 90° nicht weit entfernen, gilt auch für große Temperaturstufen sehr nahe

$$E_{\varphi} = E_{\perp} + (E_{||} - E_{\perp}) \cos^2 \varphi, \tag{1a}$$

$$E_{\varphi} - E_{\varphi'} = (E_{||} - E_{\perp}) (\cos^2 \varphi - \cos^2 \varphi'). \tag{2a}$$

Die Formeln (1) bis (2a) haben wir benutzt, um die Beobachtungen an oben bezeichneten Kristallstäbchen auf die Richtungen $\varphi = 0°$ und $\varphi = 90°$ umzurechnen, wo es nötig war.

3. Um die Stabenden auf verschiedene Temperaturen zu bringen, wurde ein mehrere Zentimeter langer, unterer Teil des Stabes in ein Flüssigkeitsbad getaucht (Petroleum in Wassersiedeapparat und Eis, 100° und 0° C, Petroläther in Kohlensäure--Alkoholgemisch — 80°, flüssiger Sauerstoff — 183°, flüssige Luft — 190° und flüssiger Wasserstoff — 253° C). Das obere Ende wurde verschieden behandelt. Bei der älteren Versuchsreihe (März/April 1924) waren die oberen Teile der Stäbe mittels durchbohrter Kautschukstopfen in den Boden eines Blechgefäßes mit Petroleum gesteckt, welches kräftig gerührt und mittels einer kupfernen, von Leitungswasser durchströmten Rohrschlange in der Nähe der Zimmertemperatur konstant gehalten wurde. Bei der späteren Versuchsreihe (Herbst 1924), welche sich ausschließlich auf das Temperaturgebiet unter — 70° C erstreckte, tauchte das untere Ende in flüssigen Sauerstoff oder Wasserstoff so tief ein, daß es deren Siedetemperatur annahm, das obere Ende befand sich im wesentlichen frei im Dampfraum darüber, seine Temperatur lag daher um einen gewissen Betrag oberhalb der des Bades, nach Maßgabe der Länge des aus dem Bad herausragenden Stückes und seines Wärmeschutzes gegen außen. Um die Temperaturschwankungen dieses Stabendes zu vermindern, wurde es in einen Kupferblock mit zentraler Durchbohrung bis zu halber Höhe eingeführt (siehe Fig. 1) und mittels Stanniol festgeklemmt. An der Stirnfläche des Stäbchens waren der Kupferdraht, gegen den die Thermokraft gemessen wurde und ein Thermoelement angelötet, beide durch ein Glasröhrchen gegen den Kupferblock isoliert. Der Kupferblock verlangsamte durch seine Wärmekapazität die Temperaturgänge und schirmte die Lötstellen gegen die von unten aufsteigenden Dämpfe ab. Er hing in einem Halter aus Hartgummi und Glas, war fest mit Watte umwickelt und befand sich

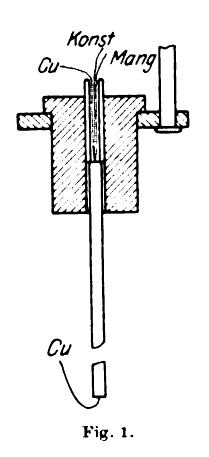


Fig. 1.

entweder über oder unter oder auch in dem Watteabschluß des Vakuummantelgefäßes mit siedender Luft oder siedendem Wasserstoff. Auf solche Weise gelang es, dem oberen Stabende die gewünschte Temperatur zu geben und deren Gang so gleichmäßig und so gering zu machen, daß sie auf den Zeitpunkt der Thermokraftmessung mit genügender Sicherheit interpoliert werden konnte.

4. Die Temperatur der Stabenden wurde mit Thermoelementen aus Manganin- und Konstantandrähten (0,3 und 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Diese waren nebst den Kupferdrähten, gegen welche die Thermospannung der Kristalle gemessen wurde, an beide Stabenden angelötet. Bei der zweiten Versuchsreihe, wo die unteren Stabenden reichlich in flüssige Luft oder Wasserstoff eintauchten und der Wärmezustrom von oben gering war, durfte man, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, die Temperatur der Badflüssigkeit zugleich auch für das Stabende annehmen. Die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs unter normalem Druck wurde zu — 252,8° (nach Henning) angesetzt, die Temperatur der flüssigen Luft mit einem Platinwiderstandsthermometer gemessen, welches dem von W. Meissner beschriebenen[1]) nachgebildet ist.

Mit diesem Platinthermometer wurden auch die Thermoelemente Manganin–Konstantan geeicht. Um für die Eichung zwischen — 253° und — 190° C, sowie zwischen — 183° und 0° C einigermaßen konstante Zwischentemperaturen zu erzielen, bedienten wir uns eines zylindrischen Aluminiumblocks von 8 cm Höhe und 7 cm Durchmesser, der von dünnen Messingkettchen getragen, im Innern eines hohen, nur wenig weiteren Vakuummantelgefäßes hing. Der Block enthielt in seinem zentralen Teile eine Anzahl enger, 6,2 und 5 cm tiefer Bohrlöcher, in welche das Platinthermometer und die in ganz dünne Glasröhrchen gesteckten Thermoelementlötstellen stramm hineinpaßten. Die Lötstellen lagen in halber Höhe der 2 cm langen Drahtschleife des Platinthermometers. In die Mitte des Blockbodens war ein Stiel aus Kupfer-, Messing- und Neusilberstücken eingesetzt, welcher, wenn der Block über der Badflüssigkeit schwebte, selbst in diese eintauchte und dem hinreichend vorgekühlten Block soviel Wärme entziehen sollte, wie er aus der Umgebung aufnahm. Wir haben mit dieser Einrichtung für den vorliegenden Zweck eine genügende zeitliche und örtliche Temperaturkonstanz für die Zurückführung der Angaben der Thermoelemente auf die des Platinthermometers erreicht.

---

[1]) W. Meissner, Ann. d. Phys. **47**, 1022, 1915.

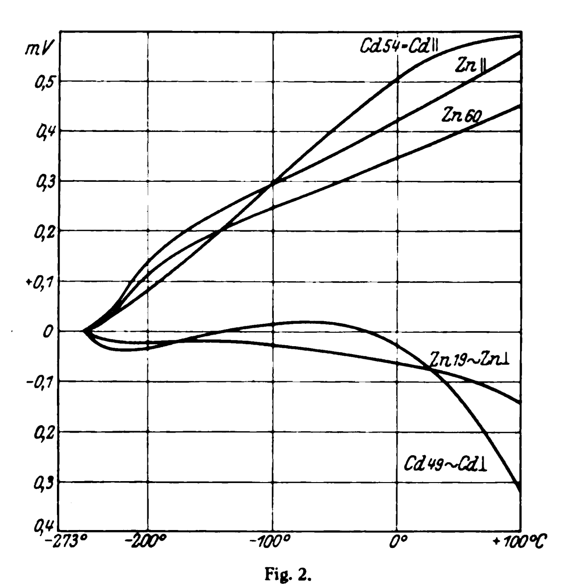



Fig. 2.

Thermoelektrische Spannung $E^t_{-253}$ von Kupfer gegen Kristall. (+ -Zeichen bedeutet, daß der Strom an der kalten Lötstelle vom Kupfer zum Kristall geht.)

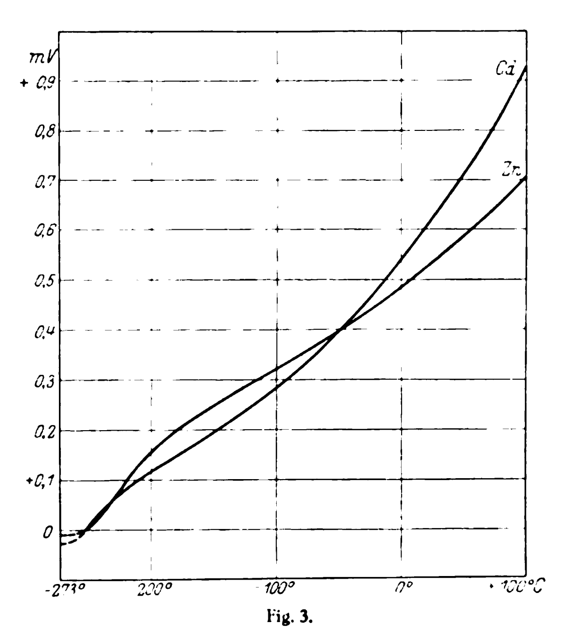



Fig. 3.

Thermoelektrische Spannung $E^t_{-253}$ zwischen den beiden kristallographischen Hauptrichtungen. (+ -Zeichen bedeutet, daß der Strom an der kalten Lötstelle von ⊥ nach ‖ fließt).

Die Eichung des Platinthermometers, auf dem letzten Endes alle Temperaturangaben unter 0° C in den folgenden Tabellen beruhen, haben wir in folgender Weise vorgenommen. Zunächst erfolgte der Anschluß an die Temperaturskale der Reichsanstalt bei 0° C und — 183° C durch Vergleich mit dem Normal-Platinthermometer $R_4$ und außerdem bei den Siedepunkten des Wassers und des flüssigen Wasserstoffs (— 252,8°). Für die Zwischentemperaturen oberhalb — 190° stand uns die bekannte Tabelle von Henning[1]) für das Widerstandsverhältnis $r = R/R_0$ zur Verfügung, aus der wir für unser Platinthermometer ($r'$) nach der Henningschen Formel[1])

$$r' - r = \Delta r = A(r - 1) + B(r - 1)^2$$

mit $A = -0{,}00214$, $B = -0{,}00069$ eine ähnliche Tabelle für $r'$ abgeleitet haben. Zwischen — 190 und — 253° C haben wir unser Platinthermometer auf dasjenige, welches Cath, Kamerlingh Onnes und Burgers[2]) mit Pt 21 bezeichnen und an vielen Punkten mit dem Gasthermometer verglichen haben, unter der Annahme einer konstanten Widerstandsdifferenz umgerechnet, was bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs bei diesen beiden Platinsorten gestattet zu sein scheint, wenn man sich mit etwa 0,1° Übereinstimmung begnügt.

5. Die Thermospannungen $E$ Kupferdraht–Kristall wurden bei wechselnden Temperaturen $t_1$ und $t_2$ der Stabenden mit einem Diesselhorstschen Kompensationsapparat von O. Wolff gemessen. Die Beobachtungen finden sich in Tabelle 1. Durch Kombination derselben gelingt es, eine vollständige Kurve der thermoelektrischen Spannung $E$ zwischen — 253° C und irgend einer höheren Temperatur bis + 100° C für jeden Kristallstab zu zeichnen (Fig. 2). Aus diesen Kurven sind in Tabelle 2 und 3 für gleiche abgerundete Temperaturen rückwärts die Thermospannungen der beiden Zink- und die der beiden Cadmiumkristalle gegen Kupfer entnommen (Spalte 2 und 3, Tabelle 2 und 3). Alsdann sind mittels der Formeln (1 a) und (2 a) die Thermospannungen für die kristallographischen Hauptrichtungen, und zwar $E\,(\perp/\parallel)$, sowie $E_\parallel$ und $E_\perp$ gegen Kupfer (Spalte 4, 5, 6) berechnet und in Fig. 2 und 3 dargestellt worden, soweit die berechneten nicht mit den beobachteten Kurven praktisch zusammenfallen.

Die Thermokräfte $e = dE/dt$ sind für die vier Kristallstäbe aus den Tangenten der beobachteten in Fig. 2 gezeichneten $E$-Kurven ab-

[1]) F. Henning, Temperaturmessung. Braunschweig 1915.

[2]) Cath, Kamerlingh Onnes und Burgers, Comm. of Leiden Nr. 152 c.

Tabelle 1. Beobachtete thermoelektrische Spannung $E$ gegen Kupfer.
(+-Zeichen bedeutet, daß der Strom an der kalten Lötstelle vom Kupfer zum Kristall geht).

| Zn 60 ($\varphi = 23^0$) | | | Zn 19 ($\varphi = 88^0$) | | | Cd 54 ($\varphi = 0^0$) | | | Cd 49 ($\varphi = 84^0$) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t_1$ °C | $t_2$ °C | $E_{t_1}^{t_2}$ μV | $t_1$ °C | $t_2$ °C | $E_{t_1}^{t_2}$ μV | $t_1$ °C | $t_2$ °C | $E_{t_1}^{t_2}$ μV | $t_1$ °C | $t_2$ °C | $E_{t_1}^{t_2}$ μV |
| Versuche vom Herbst 1924 (Grüneisen). | | | | | | | | | | | |
| — 252,8 | — 245,8 | + 6,7 | — 252,8 | — 243,5 | — 8,8 | — 252,7 | — 242,2 | + 8,6 | — 252,7 | — 239,6 | — 26,1 |
| — 252,7 | — 227,1 | + 37,3 | — 252,7 | — 218,1 | — 24,0 | — 252,8 | — 226,3 | + 31,8 | — 252,8 | — 223,6 | — 37,3 |
| — 252,7 | — 217,6 | + 67,4 | — 252,7 | — 209,5 | — 23,4 | — 252,8 | — 196,3 | + 90,4 | — 252,8 | — 191,8 | — 29,2 |
| — 252,8 | — 196,7 | + 120,3 | — 252,8 | — 170,3 | — 17,5 | — 252,8 | — 193,3 | + 96,5 | — 252,8 | — 191,2 | — 29,2 |
| — 252,8 | — 196,3 | + 121,8 | — 252,8 | — 166,8 | — 17,7 | — 252,8 | — 147,4 | + 190,8 | — 182,8 | — 148,5 | + 18,9 |
| — 252,8 | — 193,3 | + 127,0 | — 252,8 | — 100,0 | — 26,8 | — 182,8 | — 149,4 | + 70,0 | — 182,7 | — 141,0 | + 22,8 |
| — 183,2 | — 128,3 | + 72,5 | — 182,9 | — 159,2 | + 0,3 | — 182,7 | — 138,6 | + 93,4 | — 182,6 | — 80,3 | + 43,9 |
| — 182,9 | — 111,5 | + 89,5 | — 183,2 | — 115,2 | — 5,2 | — 182,6 | — 81,7 | + 220,4 | — 182,8 | — 70,8 | + 44,8 |
| — 182,7 | — 97,2 | + 101,3 | — 182,9 | — 97,7 | — 9,6 | — 182,8 | — 71,3 | + 245,5 | | | |
| — 182,7 | — 81,0 | + 118,3 | — 182,9 | — 78,0 | — 15,3 | | | | | | |
| | | | — 182,7 | — 72,3 | — 16,3 | | | | | | |
| | | | — 182,7 | — 57,7 | — 20,6 | | | | | | |
| Versuche von März/April 1924 (Grüneisen und Goens). | | | | | | | | | | | |
| — 187,4 | + 9,6 | + 221,5 | — 187,4 | + 10,4 | — 47,5 | — 189,7 | + 8,4 | + 418,2 | — 189,7 | + 6,6 | — 68,0 |
| — 182,3 | + 9,3 | + 212,2 | — 182,3 | + 9,7 | — 47,7 | — 73,6 | + 14,3 | + 173 | — 71,6 | + 13,9 | — 68,0 |
| — 164,4 | + 9,4 | + 187,0 | — 175,7 | + 9,7 | — 47,6 | + 0,4 | + 12,9 | + 20,6 | + 0,6 | + 12,7 | — 19,2 |
| — 74,6 | + 10,8 | + 88 | — 80,8 | + 11,0 | — 32,4 | + 0,8 | + 8,2 | + 13,3 | + 0,9 | + 8,2 | — 11,1 |
| — 70,5 | + 11,7 | + 85 | — 75,2 | + 11,7 | — 32,0 | + 14,4 | + 99,2 | + 60,1 | + 15,0 | + 97,8 | — 262,5 |
| 0,0 | + 8,0 | + 8,5 | 0,0 | + 8,0 | — 3,3 | | | | | | |
| + 0,8 | + 13,8 | + 14,3 | + 0,3 | + 14,0 | — 6,3 | | | | | | |
| + 13,7 | + 96,5 | + 86,6 | + 13,6 | + 98,2 | — 72,2 | | | | | | |
| + 16,6 | + 96,0 | + 83,2 | + 15,7 | + 97,9 | — 70,4 | | | | | | |

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thermoelektrische Spannung $E$ (in $\mu$ V); warme Lötstelle auf $t$, kalte auf — 253° C; +-Zeichen bedeutet, daß der Strom an der kalten Lötstelle vom erst. zum zweitgenannten Metall fließt | | | | | Thermoelektrische Kraft $e = \frac{dE}{dt}$ (in $\mu$ V/Grad) bei der Temperatur $t$ | | | | | Peltier-Koeffizient $\Pi = e\,T$ in $\mu$ V |
| $t$ | Cu/Zn 60 | Cu/Zn 19 | Zn ⊥/Zn ǁ | Cu/Zn ǁ | Cu/Zn ⊥ | Cu/Zn 60 | Cu/Zn 19 | Zn ⊥/Zn ǁ | Cu/Zn ǁ | Cu/Zn ⊥ | Zn ⊥/Zn ǁ |
| — 253 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | + 0,84 | — 0,89 | + 2,04 | + 1,15 | — 0,89 | + 0,41 . 10² |
| — 245 | + 7,6 | — 7,3 | + 17,6 | + 10,3 | — 7,3 | + 1,13 | — 1,00 | + 2,52 | + 1,52 | — 1,00 | + 0,71 |
| — 227 | + 37,6 | — 21,3 | + 69,6 | + 48,2 | — 21,4 | + 2,60 | — 0,49 | + 3,65 | + 3,16 | — 0,49 | + 1,68 |
| — 218 | + 66,1 | — 24,0 | + 106,5 | + 82,4 | — 24,1 | + 3,21 | — 0,06 | + 3,86 | + 3,80 | — 0,06 | + 2,12 |
| — 197 | + 119,7 | — 20,2 | + 165,3 | + 144,9 | — 20,4 | + 2,07 | + 0,20 | + 2,21 | + 2,41 | + 0,20 | + 1,68 |
| — 183 | + 145,2 | — 18,2 | + 193,1 | + 174,7 | — 18,4 | + 1,64 | + 0,08 | + 1,84 | + 1,92 | + 0,08 | + 1,66 |
| — 160 | + 179,5 | — 17,8 | + 233,2 | + 215,1 | — 18,1 | + 1,35 | — 0,07 | + 1,68 | + 1,61 | — 0,07 | + 1,90 |
| — 130 | + 215,5 | — 21,0 | + 279,5 | + 258,2 | — 21,3 | + 1,06 | — 0,16 | + 1,44 | + 1,28 | — 0,16 | + 2,06 |
| — 112 | + 234,2 | — 24,2 | + 305,4 | + 280,8 | — 24,6 | + 1,01 | — 0,22 | + 1,45 | + 1,23 | — 0,22 | + 2,33 |
| — 97 | + 246,7 | — 28,0 | + 324,7 | + 296,3 | — 28,4 | + 0,97 | — 0,26 | + 1,45 | + 1,19 | — 0,26 | + 2,55 |
| — 80 | + 264,5 | — 32,9 | + 351,5 | + 318,2 | — 33,3 | + 1,00 | — 0,28 | + 1,51 | + 1,23 | — 0,28 | + 2,91 |
| 0 | + 348,0 | — 61,2 | + 483,6 | + 421,8 | — 61,8 | + 1,04 | — 0,43 | + 1,74 | + 1,31 | — 0,43 | + 4,7 |
| + 10 | + 358,6 | — 65,8 | + 501,6 | + 435,2 | — 66,4 | + 1,04 | — 0,48 | + 1,80 | + 1,32 | — 0,48 | + 5,1 |
| + 14 | + 363,3 | — 67,7 | + 509,4 | + 441,1 | — 68,3 | + 1,04 | — 0,50 | + 1,82 | + 1,32 | — 0,50 | + 5,2 |
| + 98 | + 451,2 | — 138,8 | + 697,3 | + 557,7 | — 139,6 | + 1,01 | — 1,14 | + 2,54 | + 1,40 | — 1,14 | + 9,4 . 10² |

Tabelle 3. Cadmium.

| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. | 9. | 10. | 11. | 12. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | Cu/Cd 54 | Cu/Cd 49 | Cd ⊥/Cd ǁ | Cu/Cd ǁ | Cu/Cd ⊥ | Cu/Cd 54 | Cu/Cd 49 | Cd ⊥/Cd ǁ | Cu/Cd ǁ | Cu/Cd ⊥ | Cd ⊥/Cd ǁ |
| — 253 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | + 0,54 | — 2,71 | + 3,29 | + 0,54 | — 2,75 | + 0,67 . 10² |
| — 240 | + 11,3 | — 25,6 | + 37,3 | + 11,3 | — 26,0 | + 1,23 | — 1,32 | + 2,58 | + 1,23 | — 1,35 | + 0,86 |
| — 225 | + 34,1 | — 36,9 | + 71,8 | + 34,1 | — 37,7 | + 1,81 | — 0,27 | + 2,10 | + 1,81 | — 0,29 | + 1,01 |
| — 193 | + 97,1 | — 30,1 | + 128,6 | + 97,1 | — 31,5 | + 2,04 | + 0,59 | + 1,47 | + 2,04 | + 0,57 | + 1,18 |
| — 183 | + 118,4 | — 23,7 | + 143,7 | + 118,4 | — 25,3 | + 2,07 | + 0,59 | + 1,50 | + 2,07 | + 0,57 | + 1,35 |
| — 149 | + 188,1 | — 4,9 | + 195,1 | + 188,1 | — 7,0 | + 2,16 | + 0,55 | + 1,63 | + 2,16 | + 0,53 | + 2,02 |
| — 140 | + 208,5 | + 1,2 | + 209,6 | + 208,5 | — 1,1 | + 2,16 | + 0,51 | + 1,67 | + 2,16 | + 0,49 | + 2,22 |
| — 81 | + 340,2 | + 20,5 | + 323,3 | + 340,2 | + 16,9 | + 2,24 | + 0,11 | + 2,15 | + 2,24 | + 0,09 | + 4,13 |
| — 71 | + 364,2 | + 21,3 | + 346,7 | + 364,2 | + 17,5 | + 2,23 | + 0,00 | + 2,25 | + 2,23 | — 0,02 | + 4,6 |
| 0 | + 505,8 | — 25,5 | + 537,2 | + 505,8 | — 31,4 | + 1,77 | — 1,39 | + 3,20 | + 1,77 | — 1,43 | + 8,7 |
| + 13 | + 528,7 | — 45,4 | + 580,5 | + 528,7 | — 51,8 | + 1,60 | — 1,70 | + 3,34 | + 1,60 | — 1,74 | + 9,6 |
| + 98 | + 591 | — 312 | + 913 | + 591 | — 322 | + 0,24 | — 4,90 | + 5,2 | + 0,24 | — 5,0 | + 19,3 . 10² |

geleitet, auf die Extremrichtungen nach Formel (1) und (2) umgerechnet und durch die Tangenten an die Kurven für $E(\perp/\parallel)$, $E_\parallel$, $E_\perp$ kontrolliert

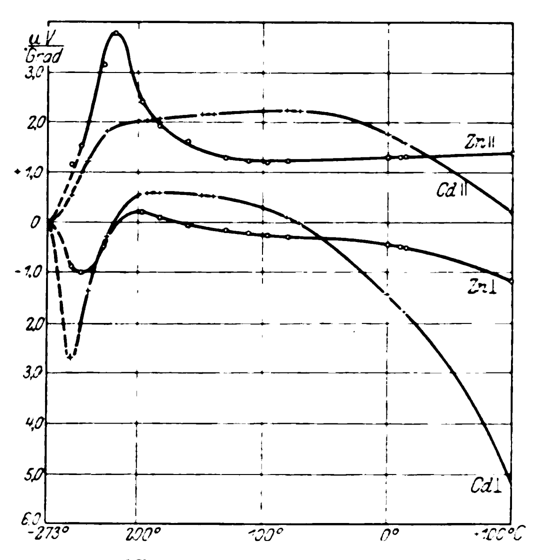



Fig. 4. Thermokraft $e = \frac{dE}{dt}$ von Kupfer gegen Kristall. (Über Vorzeichen s. Fig. 2).

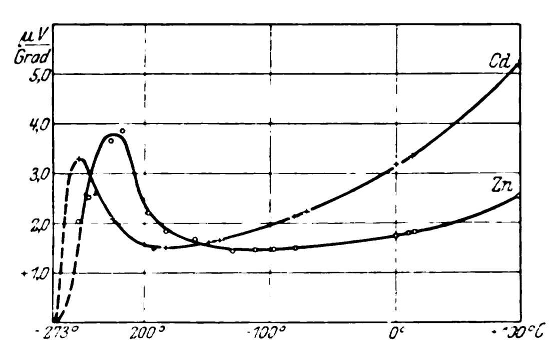



Fig. 5. Thermokraft $e = \frac{dE}{dt}$ zwischen den beiden kristallographischen Hauptrichtungen. (Über Vorzeichen s. Fig. 3).

und ergänzt. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen 2 und 3, Spalte 7 bis 11 und in den Fig. 4 und 5.

Durch Multiplikation der $e(\perp/\parallel)$ mit der absoluten Temperatur $T$ berechneten wir unter der Voraussetzung, daß die **Kelvinschen** Gleichungen für die thermoelektrischen Effekte streng gelten, daß also die

irreversible Wärmeleitung nicht zur Wirkung kommt[1]), die Peltierkoeffizienten $\Pi$ (Tabelle 2 und 3, Spalte 12; Fig. 6), die gewöhnlich dadurch definiert sind, daß der elektrische Strom $i$ in der Zeit $\tau$ beim Übergang von einem Metall zum anderen die Wärme

$$Q_P = \Pi i \tau,$$

gemessen in Ws, entwickelt. Dem Übergang von einem Metall zum anderen entspricht hier, bei thermoelektrischer Anisotropie eines Kristalls, der Übergang des Stromes aus der Richtung ⊥ zur Achse in die Richtung || zur Achse eines und desselben Metalls, oder umgekehrt.

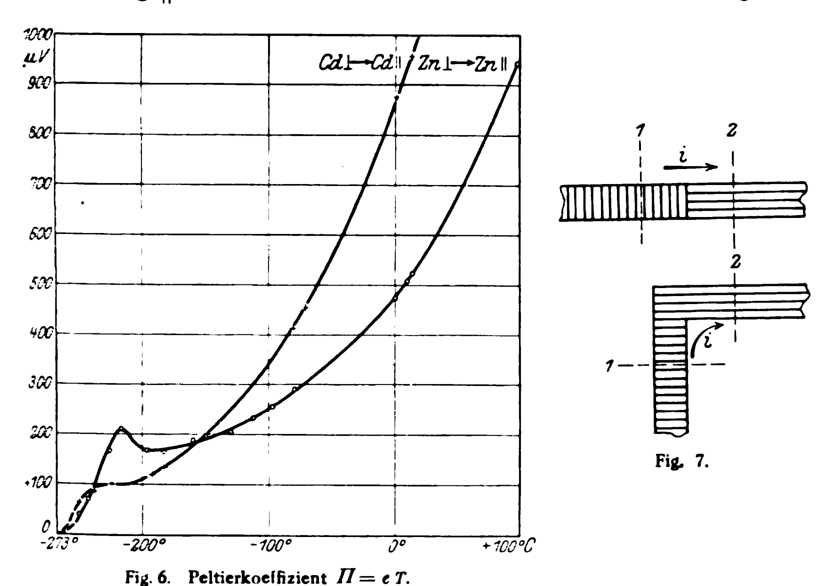



Fig. 6. Peltierkoeffizient $\Pi = e\,T$.

Fig. 7.

Dieser Übergang kann in zweierlei Weise stattfinden, die durch die Fig. 7a und b angedeutet wird. Im ersten Falle berührt ein Stab ⊥ zur Achse einen Stab || zur Achse, derart, daß die Grenzfläche im ersten Stabe senkrecht, im zweiten parallel zur Achse steht. Der Strom $i$ tritt in der Grenzfläche unmittelbar aus der einen Kristallrichtung in die andere über. Im zweiten Falle bilden beide Stäbe Stücke eines und desselben Kristalles (Fig. 7b), so daß die Achsenrichtung im ganzen betrachteten Stücke konstant ist. Der Strom geht jetzt in einem räumlich ausgedehnten Gebiet allmählich von der einen Richtung in die andere über. Liegen nun die beiden Querschnitte 1 und 2 vom Übergangs-

[1]) Vgl. hierzu G. Borelius, Ann. d. Phys. 57, 231, 1918.

gebiet hinreichend weit entfernt, so sind in ihnen bei Fall a und b die Stromverhältnisse gleich. Das Gesetz der thermoelektrischen Spannungsreihe verlangt, daß auch der Peltiereffekt, der zwischen den Querschnitten 1 und 2 eintritt, in beiden Fällen gleich ist. Der Unterschied ist aber, daß im ersten Falle ein Oberflächeneffekt, im zweiten ein Raumeffekt auftritt. Hierauf hat schon Bridgman[1]) ausdrücklich hingewiesen.

Das Vorzeichen von $\Pi$ ist für Zink und Cadmium im ganzen beobachteten Temperaturbereich positiv, d. h. beim Übergang des elek-

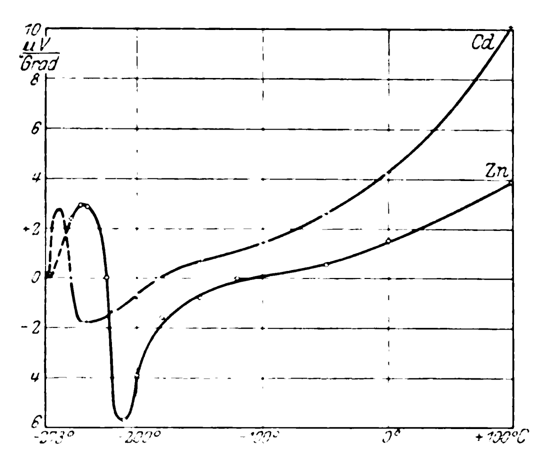



Fig. 8. Differenz der Thomsonkoeffizienten $\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}$.

trischen Stromes aus der Richtung $\perp$ zur Achse in die Richtung $\parallel$ zur Achse tritt bei Zink und Cadmium stets Wärmeentwicklung ein.

Für den Temperaturbereich 0 bis 100° C wurde dies Ergebnis auch von Bridgman gefunden, dessen absolute Werte freilich mit den unserigen nicht besonders gut übereinstimmen[1]).

Definieren wir schließlich noch, wie üblich, den Koeffizienten $\sigma$ des Thomsoneffektes dadurch, daß in dem Längenelement $dx$ eines zylindrischen Leiters, in dem ein gleichmäßiges Temperaturgefälle $dT/dx$ herrscht, ein in Richtung des Temperaturgefälles fließender Strom $i$ in der Zeit $\tau$ die Wärmemenge

$$Q_{\mathrm{Th}} = \sigma\, i\, \tau \frac{dT}{dx}\, dx,$$

[1]) P. W. Bridgman, Proc. Nat. Acad. 11, 608, 1925. Bezüglich des Vorzeichens des Peltiereffektes scheint Bridgman auf S. 611 sich versehen zu haben.

gemessen in Ws, entwickelt, so gilt nach Lord Kelvin für die Differenz des $\sigma$ zweier verschiedener Leiter

$$\sigma_1 - \sigma_2 = T\frac{d e_{1,2}}{d T},$$

also auch

$$\sigma_\perp - \sigma_\parallel = T\frac{d e(\perp/\parallel)}{d T}.$$

Indem wir aus den $e$-Kurven der Fig. 5 die Tangenten $de/dT$ entnommen und mit $T$ multipliziert haben, erhielten wir die in Fig. 8 gezeichneten Kurven für die Differenz der Thomsonkoeffizienten $\sigma_\perp - \sigma_\parallel$. Von einer Mitteilung der Zahlenwerte sehen wir ab, da sie wegen der zweimaligen Differentiation nur ungenau sein werden.

6. Als Ergebnis der Beobachtung ist folgendes festzustellen: Für Zink und Cadmium sind die Richtungen $\perp$ und $\parallel$ zur hexagonalen Achse thermoelektrisch recht verschieden. Die Thermokraft zwischen beiden Richtungen ähnelt dem absoluten Betrage nach der Thermokraft Blei–Kupfer.

Der Thermostrom fließt bei allen Temperaturen an der kalten Lötstelle von dem senkrecht zu dem parallel zur Achse orientierten Kristall.

Thermospannung $E$ (zwischen absolutem Nullpunkt und Temperatur $t$) und Thermokraft $e = dE/dt$ zwischen den kristallographischen Hauptrichtungen (Fig. 3 und 5) sind für Zink und Cadmium sehr ähnliche Temperaturfunktionen. Charakteristisch ist der stark beschleunigte Anstieg der Thermokraft $e$ vom Werte 0 bei $-273^0$ C, über den wohl kein Zweifel sein kann, zu einem scharfen Maximum von 3,8 bis 3,3 $\mu$V, welches für Zink bei etwa $-225^0$, für Cadmium bei etwa $-255^0$ liegt, alsdann Abfall zu einem Minimum von etwa 1,5 $\mu$V und langsam beschleunigter Anstieg nach hohen Temperaturen zu.

Thermospannung und Thermokraft zwischen den kristallographischen Hauptrichtungen eines und desselben Kristalls sind einfachere Temperaturfunktionen als sie im allgemeinen zwischen zwei verschiedenen Metallen gefunden werden. Dies erkennt man, wenn man die Kurven von Fig. 3 mit denen von Fig. 2, sowie die von Fig. 5 mit denen von Fig. 4 vergleicht. Entsprechendes gilt für die daraus abgeleiteten Peltier- und Thomson-Koeffizienten. Insofern hat sich also die eingangs ausgesprochene Erwartung, daß man bei den Einkristallen einfachere thermoelektrische Verhältnisse finden würde, bestätigt. Trotzdem sind die erhaltenen Kurven noch reichlich kompliziert. Für die Theorie lassen sich aus ihnen etwa folgende Anhaltspunkte ableiten.

Zunächst das negative Ergebnis, daß die bisher aufgestellten Formeln, nach denen die Thermokraft durch die verschiedenen „Elektronenkonzen-

trationen“ oder „Elektronendampfdrucke“ im Innern des Metalls bestimmt sein sollen, unzureichend sind; denn sie geben keine Rechenschaft über die starken thermoelektrischen Unterschiede in verschiedenen Richtungen eines und desselben Kristalls.

Als positives Ergebnis tritt deutlich hervor, daß im Gebiet hoher Temperaturen, d. h. etwa solange die absolute Temperatur $T$ größer ist als die charakteristische Temperatur $\Theta$, welche sich aus der Darstellung der Atomwärme nach der Debyeschen Funktion ergibt, die Kurven für die thermoelektrischen Unterschiede der beiden kristallographischen Hauptrichtungen einen verhältnismäßig einfachen, leicht gekrümmten Verlauf zeigen, der eine entsprechend einfache Extrapolation bis zum absoluten Nullpunkt nahelegen würde. In dem Maße jedoch wie $T$ gegen $\Theta$ verschwindet und das Temperaturgebiet erreicht wird, in dem die Atomwärme schnell unter den Wert $3R$ sinkt[1]), wird eine Ursache dafür wirksam, daß die Thermokraft $e$ sich zu einem verhältnismäßig starken Maximum erhebt, daß also eine starke Differenzierung der beiden kristallographischen Hauptrichtungen in thermoelektrischer Hinsicht entsteht. Dieser Zustand wird für Zink bei höherer Temperatur erreicht als für Cadmium, während im übrigen der Verlauf der Kurven ähnlich ist. Es liegt also nahe, die unbekannte Ursache mit den $\Theta$-Werten, d. h. den Atomschwingungsfrequenzen in Verbindung zu bringen, die für Zink größer sind als für Cadmium[2]) und in den kristallographischen Hauptrichtungen bei beiden Metallen ähnliche Unterschiede zeigen.

Besonders auffallend ist, wie genau Lage und Form der Maxima von $e(\perp/\parallel)$ übereinstimmen mit denen von $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}$ [$\sigma$ = spezifischer Widerstand][3]). Es drängt sich der Schluß auf, daß das Maximum der Thermokraft und das Maximum des Leitfähigkeitsunterschiedes auf dieselben Ursachen zurückzuführen sind[4]). Da uns im zweiten Falle eine einigermaßen befriedigende Erklärung gelungen war, haben wir versucht, auch die Thermokraft der beiden kristallographischen Hauptrichtungen in tiefer Temperatur wesentlich durch die in diesen Richtungen gültigen $\Theta$ bedingt anzusehen und Funktionen von $(\Theta/T)$ zu finden, deren Differenzen in tiefer Temperatur mit den beobachteten Thermokräften übereinstimmen

---

[1]) Vgl. die Kurven in II, S. 257.

[2]) II, S. 256.

[3]) II, Fig. 4, S. 265.

[4]) Ein Parallelismus zwischen Thermokraft und Leitfähigkeitsunterschied wird auch in anderen Fällen beobachtet, wo anscheinend die Elektronenkonzentrationsunterschiede als Ursache anzusehen sind. Davon kann hier wohl nicht die Rede sein. Vgl. K. Siebel, Die Elektrizität in Metallen, Braunschweig 1922, S. 72—73.

sollten. Es ist uns das aber bisher nicht widerspruchsfrei gelungen. Man wird zunächst die Thomson-Koeffizienten $\sigma$ für die einzelnen Kristallrichtungen messen müssen.

Für Zink und Cadmium ist die Kristallrichtung mit dem größeren $\Theta$ thermoelektrisch positiv gegen die mit dem kleineren $\Theta$. Daß dieser Satz allgemein gilt, kann noch nicht behauptet werden. Für Wismut und Zinn sind zwar die Thermokräfte und elastischen Konstanten von Bridgman gemessen, auch für Antimon sind die Thermokräfte von Matthiessen, die elastischen Konstanten von Bridgman gemessen. Aber die Berechnung der $\Theta$ ist noch nicht durchgeführt. Doch kann man schon übersehen, daß für Zinn der obige Satz ebenfalls gelten wird, während für Wismut und Antimon das Ergebnis zweifelhaft ist.

## Nachtrag.

Nach Abschluß unserer Niederschrift lernten wir eine kurze Mitteilung von E. G. Linder[1]) kennen, in der über die Messung der Thermokräfte von Zinkeinkristallen gegen Kupfer im Temperaturgebiet 0° bis 300° C berichtet wird. Die Ergebnisse sind nur graphisch mitgeteilt. Da sie aber eine wertvolle Ergänzung unserer Messungen an Zink bilden, so haben wir, so gut wie es möglich war, aus Linders Kurven die Thermospannungen $Zn_{\perp} \rightarrow Zn_{\parallel}$ für das Gebiet 0 bis $t^0$ berechnet und durch Zufügung der von uns gefundenen Thermospannung

$$E^0_{-253} = +483{,}6\,\mu\mathrm{V}$$

die Werte $E^t_{-253}$ für Linders Beobachtungen gebildet. Daraus ergeben sich die durch Kreise angedeuteten Punkte in Fig. 9, die sich an unsere Beobachtungen (Kreuze) verhältnismäßig gut anschließen und nun den Gesamtverlauf der Thermospannung zwischen absolutem Nullpunkt und Schmelzpunkt erkennen lassen. An dem Charakter der Kurve hat sich nichts geändert. Die Ähnlichkeit mit der Cadmiumkurve ist noch größer geworden.

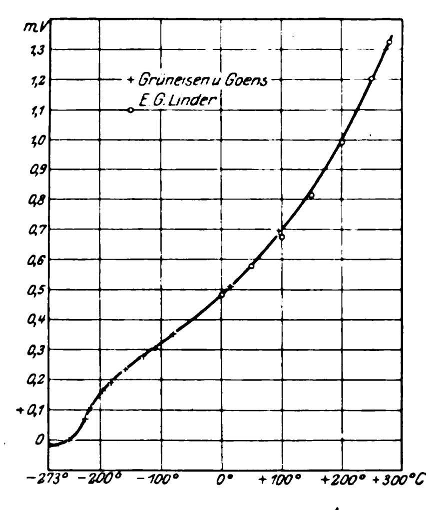



Fig. 9. Thermoelektrische Spannung $E^t_{-253}$ für Zn zwischen den beiden kristallographischen Hauptrichtungen.

[1]) E. G. Linder, Phys. Rev. **26**, 486, 1925.

# Durchschlag von Glas.

Von **Lydia Inge** und **Alexander Walther** in Leningrad.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 6. April 1926.)

**Es wird bewiesen, daß bei höheren Temperaturen der Durchschlag in Glas nach der Wärmetheorie vor sich geht. Beim Übergang zu niedrigeren Temperaturen tritt bei 60 bis 100°, je nach der Art des Glases, sehr scharf ein neuer Mechanismus des Durchschlages ein, der bis zu den Zimmertemperaturen bestehen bleibt.**

In unseren vorigen Arbeiten[1]) haben wir gezeigt, daß in Steinsalz bei hohen Temperaturen der elektrische Durchschlag mit großer Genauigkeit durch die Wärmetheorie beschrieben wird. Diese Theorie betrachtet, wie bekannt, den Durchschlag als ein Labilwerden des thermischen Gleichgewichts, das sich bei dem Durchgang des elektrischen Stromes durch den beanspruchten Isolator bildet. Die Wärmetheorie fordert eine bestimmte Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur und der Dicke des Isolators, die sich für Steinsalz als erfüllt erweist. Besonders wichtig ist die Temperaturabhängigkeit, die sehr groß ist und als ein sicheres Kriterium der Gültigkeit der Wärmetheorie dienen kann.

Es ist bekannt, daß bei den niedrigen Temperaturen so gut wie gar keine Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur vorhanden ist[2]). Es konnte deshalb die Wärmetheorie hier kaum anwendbar sein. Es wäre deshalb von großem Interesse, festzustellen, von welcher Temperatur an die Wärmetheorie beginnt anwendbar zu sein, und wie sich überhaupt der Übergang vom Wärmedurchschlag zum normalen Durchschlag vollzieht.

In unseren bisherigen Untersuchungen mit Steinsalz ist es uns nicht gelungen, bis zu solch niedrigen Temperaturen vorzudringen, wo sich der Übergang vollzieht. Für diesen Bereich der hohen Spannungen erwies sich Steinsalz als ein wenig geeignetes Material. Wir haben deshalb unsere weiteren Messungen mit Glas durchgeführt.

Vor kurzem ist uns die Arbeit von Herrn Mündel[3]) bekannt geworden, der ebenfalls den Temperaturgang der Durchschlagspannung bei Glas verfolgt hat. Unsere Resultate stimmen mit den seinigen im wesentlichen gut überein. Wir glauben dennoch, daß eine volle Besprechung

[1]) Lydia Inge, N. Semenoff und A. Walther, ZS. f. Phys. **32**, 273, 1925. Lydia Inge und Alexander Walther, ebenda **34**, 15, 1925.

[2]) Vgl. z. B. Rochow, Arch. f. Elektrot. **15**, 361, 1925.

[3]) Mündel, ebenda **15**, 320, 1925, Nr. 4.



unserer Resultate von Interesse sein könnte, da die Messungen von Herrn Mündel einen eher quantitativen Charakter tragen, wogegen wir zu ganz bestimmten qualitativen Beziehungen gekommen sind.

## § 1. Methodik der Messungen.

Wir haben unsere Messungen an einer Reihe von Objekt- und Deckgläsern durchgeführt. Es ist uns leider nicht gelungen, Gläser von einer bekannten chemischen Zusammensetzung zu bekommen. Wiederholte Messungen der Durchschlagspannungen und der Leitfähigkeiten zeigten jedoch, daß innerhalb jeder Partie der Gläser ihre physikalischen Eigenschaften mit guter Annäherung konstant waren. Diese Gläser wurden in Platten von 20 × 20 mm bis 40 × 40 mm geschnitten, je nach ihrer Dicke. Um gute Kontaktflächen zu schaffen, wurden sie auf nassem Wege versilbert. Die Größe der Kontaktfläche mit den Elektroden betrug je nach der Dicke der Gläser 1 $cm^2$ bis 4 $cm^2$. Der überschüssige Silberüberzug wurde entfernt.

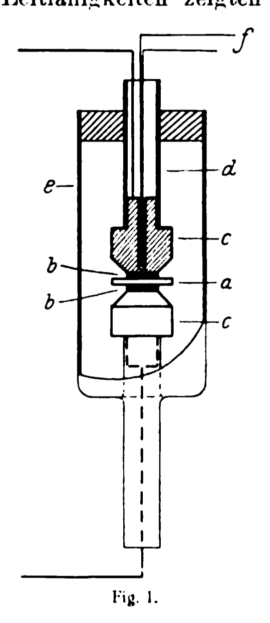


Fig. 1.

Die Platte *a* (Fig. 1) wurde zwischen zwei Glasplatten *b*—*b* gelegt, die als Elektroden dienten. Um diese Elektroden leitend zu machen, wurden sie mit dünner Nickel- oder Aluminiumfolie belegt. Unsere vorigen Messungen zeigten nämlich, daß man bei einer solchen Anordnung zu bestimmteren Resultaten kam. Die Elektroden *b* wurden weiter zwischen zwei Kupferblöcken *c*—*c* eingeklemmt, die bezweckten, durch ihre große Wärmekapazität und gute Wärmeleitfähigkeit die Temperatur der Elektroden während des Versuches konstant zu halten. Die Kupferblöcke wurden auf Glas- oder Quarzröhren *d* montiert. An die untere Röhre war das Glasgefäß *e* angeschmolzen, in das, falls es nötig war, Mineralöl eingegossen werden konnte. Die Temperatur wurde mittels des Thermoelements *f* gemessen, das in eine Bohrung des oberen Kupferblockes eingeführt war.

Als Spannungsquelle standen uns zwei Transformatoren $\frac{3000}{110}$ V, 1 kW, $\frac{16000}{220}$ V, 4 kW und ein Meßtransformator $\frac{20000}{110}$ V zur Verfügung. Die

sekundäre Spannung wurde aus der primären und dem Übersetzungsverhältnis berechnet. Das Übersetzungsverhältnis selbst erwies sich für alle Transformatoren unter den Bedingungen, unter denen die Messungen geschahen, als genügend konstant. Falls irgend eine Kurve der Durchschlagspannungen mit mehr als einem Transformator aufgenommen werden mußte, wurden in einem bestimmten Spannungsintervall des Sekundärkreises die Messungen mit beiden Transformatoren durchgeführt. Die Übereinstimmung der gemessenen Werte erwies sich gewöhnlich als gut. Alle Messungen entsprechen der Frequenz 50.

Bei den niedrigen Temperaturen, wo die Durchschlagspannungen 20 bis 30 kV erreichten, wurde das Gefäß *e* mit Öl gefüllt. Es erwies sich als möglich, in Öl bis zu Temperaturen von 200° fortzuschreiten. Weiter wurden die Messungen in Luft durchgeführt. Dies war um so leichter möglich, als die Durchschlagspannung des Glases bei 200° bloß 500 bis 1000 V betrug. Der größeren Sicherheit halber wurden in dem Temperaturintervall von 150 bis 200° die Kurven in Öl und Luft überdeckt. Eine Diskrepanz wurde erst bei 140 bis 160° merkbar bei Spannungen von 2500 bis 3000 V, wo in Luft ein merkliches Sprühen begann.

Wie bei unseren früheren Versuchen, wurde die Spannung sprungweise vergrößert. Jede angelegte Spannung wurde drei Minuten unverändert gehalten, worauf sie abgeschaltet wurde. Eine neue höhere Spannung wurde erst dann angelegt, wenn sich die Platte bis zu der Anfangstemperatur des Versuches abgekühlt hatte.

Außer den Durchschlagspannungen wurde auch die Leitfähigkeit der entsprechenden Gläser mittels einer Wechselstrombrücke bei derselben Frequenz 50 gemessen. Bei dieser Anordnung konnte kein Schutzring verwendet werden, weshalb die Messungen etwas an Genauigkeit einbüßten. Kontrollmessungen zeigten jedoch, daß die ermittelten Werte bis auf 3 Proz. genau sind.

Die von uns gefundenen Werte der Durchschlagspannungen schätzen wir bis auf etwa 5 Proz. genau.

## § 2. Die Resultate der Messungen.

Wie schon erwähnt wurde, kann eine große Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur als ein gutes Merkmal für die Anwendbarkeit der Wärmetheorie gelten. Es wurde deshalb hauptsächlich der Temperaturgang der Durchschlagspannung für verschiedene Glassorten untersucht. Da uns die chemische Zusammensetzung der

Gläser unbekannt ist, wollen wir jede Glasart durch ihren spezifischen Widerstand bei 200° C $\varrho_{200}$ charakterisieren.

Fig. 2 zeigt zwei Kurven, die den Temperaturgang der Durchschlagspannung für zwei Sorten von Objektgläsern wiedergeben ($\varrho_{200} = 2{,}08 \cdot 10^7$, Kurve I; $\varrho_{200} = 4{,}06 \cdot 10^6$, Kurve II; Dicke 1 mm). Als Ordinaten sind die Logarithmen der Durchschlagspannungen, als Abszissen die reziproken Werte der absoluten Temperaturen aufgetragen. Der Übersichtlichkeit halber sind längs der Abszissenachse auch die entsprechenden Temperaturen C aufgeführt. Der Temperaturgang läßt sich gut durch zwei Gerade wiedergeben; eine geneigte, die den höheren Temperaturen, und eine wagerechte, die den niedrigen Temperaturen entspricht. Wir stoßen hier wieder auf die bekannte Tatsache, daß bei Zimmertemperaturen die Durchschlagspannung nicht von der Temperatur abhängt. Außerdem hängt hier die Durchschlagspannung nur wenig vom Widerstand des Glases ab (Kurve I liegt höher als Kurve II, etwa um 25 Proz.), wogegen bei den höheren Temperaturen die Durchschlagspannungen der Glasart I diejenigen der Glasart II ungefähr um 200 Proz. übertreffen. Die wagerechte Gerade ist um so länger, je größer der spezifische Widerstand des Glases ist.

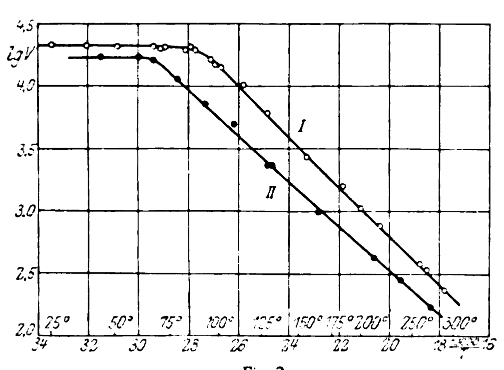



Fig. 2.

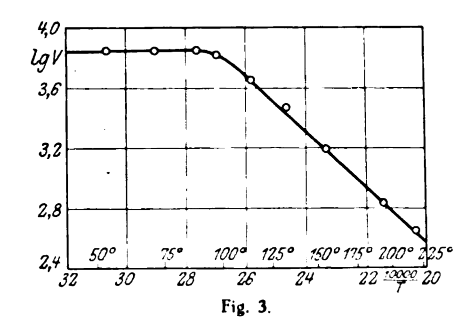



Fig. 3.

In Fig. 3 ist eine Kurve gezeichnet, die einem Deckglas von 0,2 mm Dicke ($\varrho_{200} = 5{,}5 \cdot 10^7$) entspricht. Wir haben wieder denselben Gang, wie für die Objektgläser in Fig. 2.

Wir wollen nun einzeln beide Gebiete, das der wagerechten Geraden (Gebiet I) und das der geneigten Geraden (Gebiet II) besprechen. Es läßt sich unschwer beweisen, daß im Gebiet II der reine Wärmedurchschlag herrscht.

## § 3. Das Gebiet des Wärmedurchschlags.

Die Wärmetheorie führt zu folgender Formel, die das Quadrat der Durchschlagspannung für eine unendlich dicke Schicht eines Isolators gibt:

$$V^2 = \int_{T_0}^{T_m} 8\,k\,\varrho\,d\,T, \tag{1}$$

wo $k$ und $\varrho$ die Wärmeleitfähigkeit und der spezifische Widerstand des Isolators sind, $T_0$ die Temperatur ist, bei der der Versuch ausgeführt wird, und $T_m$ als diejenige hohe Temperatur betrachtet werden kann, bei der der Isolator schmilzt oder zerfällt. Wir brauchen diese Temperatur nicht genauer zu definieren. Es genügt, wenn wir sie bedeutend (zwei- bis dreimal) höher als $T_0$ schätzen.

Für endliche Dicken wird der Ausdruck (1) mit einem Faktor multipliziert, der von der Temperatur und dem spezifischen Widerstand nicht abhängt. Der Temperaturgang der Durchschlagspannung wird folglich durch den Ausdruck (1) völlig beschrieben.

1. Temperaturabhängigkeit. Um die Temperaturabhängigkeit zu bekommen, müssen wir $\varrho$ und $k$ als Funktionen von $T$ ausdrücken und sie in den Ausdruck (1) einsetzen. Der Temperaturgang des spezifischen Widerstandes für Glas wird, wie bekannt, durch die Formel

$$\varrho = \varrho_0\,e^{\frac{b}{T}} \tag{2}$$

gegeben, wo $T$ die absolute Temperatur und $b$ ein Koeffizient von der Größenordnung 8000 bis 10000 ist. Da $k$ verhältnismäßig wenig von der Temperatur abhängt, wollen wir es konstant setzen. Diese Annahme beeinflußt unsere Resultate nur unwesentlich.

Setzt man nun (2) in (1) ein, so bekommt man:

$$V^2 = \int_{T_0}^{T_m} 8\,k\,\varrho_0\,e^{\frac{b}{T}}\,d\,T. \tag{3}$$

Der angenäherte Wert dieses Integrals ist:

$$V^2 = \frac{8\,k\,\varrho_0\,e^{\frac{b}{T_0}}\,T_0^2}{b}\left(1 + \frac{2\,T_0}{b}\right), \tag{4}$$

wo in den Klammern eine unendliche Reihe steht, die wir beim zweiten Gliede abbrechen. Ziehen wir die Quadratwurzel, logarithmieren und differenzieren den erhaltenen Ausdruck nach $1/T$, so bekommen wir

die Neigung der Kurve, die die Beziehung zwischen $\lg V$ und $1/T$ wiedergibt:

$$\frac{d \lg V}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{b}{2} - T_0 = b_1. \tag{5}$$

Das dritte Glied lassen wir fort, da es nur 0,5 Proz. des Ganzen beträgt. Da bei dem Übergang von den niedrigen Temperaturen zu hohen $T_0$ und folglich auch $b_1$ sich bloß um 100 bis 200 Einheiten ändert, was den ganzen Wert von $b_1$ nur unwesentlich beeinflußt, kann man in erster Annäherung $b_1 =$ Const. setzen. Dann muß sich die Abhängigkeit zwischen $\lg V$ und $1/T$ durch eine Gerade ausdrücken. Logarithmieren wir das Widerstandsgesetz (2) und differenzieren es nach $1/T$, so bekommen wir:

$$\frac{d \lg \varrho}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = b. \tag{6}$$

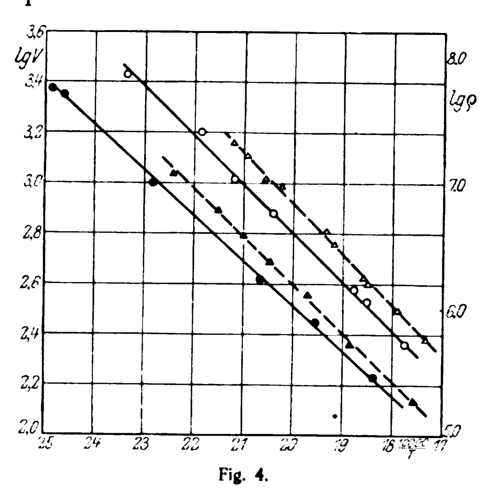


Fig. 4.

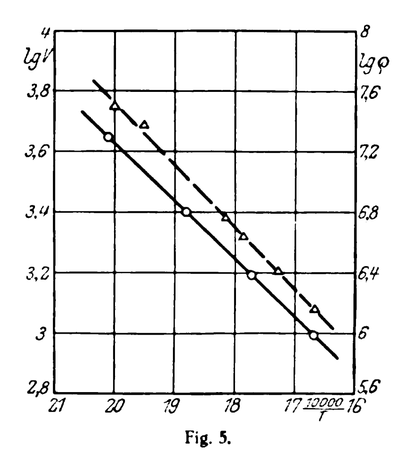


Fig. 5.

Aus dem Vergleich von (5) und (6) ergibt sich nun, daß die Neigung der Geraden (5) etwas weniger als die Hälfte derjenigen der Geraden (6) betragen muß.

In Fig. 4 sind die beobachteten Werte der Durchschlagspannungen und der spezifischen Widerstände für zwei verschiedene Objektgläser von 1 mm Dicke eingezeichnet. Als Abszissen sind wiederum die reziproken Werte der absoluten Temperaturen, als Ordinaten die Logarithmen von $V$ (Kreise) und $\varrho$ (Dreiecke) abgetragen.

Dabei ist für lg $\varrho$ ein zweimal kleinerer Maßstab als für lg $V$ gewählt, so daß, falls die Neigung der Geraden $\left(\lg V, \frac{1}{T}\right)$ $b$ die Hälfte derjenigen der Geraden $\left(\lg \varrho, \frac{1}{T}\right)$ betragen würde, die beiden Geraden einander parallel laufen müßten. Dies ist auch ungefähr der Fall. In Fig. 5 sind ebensolche Geraden für ein Spiegelglas (Dicke 6 mm, $\varrho_{200} = 9{,}2 \cdot 10^7$) dargestellt.

Betrachtet man die Geraden genauer, so sieht man, daß die Neigung der Geraden $\left(\lg V, \frac{1}{T}\right) - b_1$ etwas kleiner als diejenige der Geraden $\left(\lg \varrho, \frac{1}{T}\right) - b$ ist. Ein genauer Vergleich der Neigungen für eine Temperatur von 200° ist in der Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

| | $b$ | $\frac{b}{2}$ | $b_1$ | $\frac{b}{2} - b_1$ |
|---|---|---|---|---|
| Objektglas . . . . . . . . | 9440 | 4720 | 4460 | 260 |
| Objektglas . . . . . . . . | 8870 | 4435 | 4030 | 405 |
| Spiegelglas . . . . . . | 8440 | 4720 | 4400 | 320 |
| Deckglas . . . . . . . . | 10420 | 5210 | 4950 | 260 |

Die Differenzen $\frac{b}{2} - b_1$ sind tatsächlich von der Größenordnung der absoluten Temperaturen. Eine bessere Übereinstimmung läßt sich nicht erwarten, da die Differenzen $\frac{b}{2} - b_1$ selbst die Beobachtungsfehler nur um ein weniges übertreffen.

2. Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand. Dem Ausdruck (4) entsprechend, muß die Durchschlagspannung der Quadratwurzel aus dem spezifischen Widerstand proportional sein. In der Fig. 4 müßten folglich die Differenzen zwischen den Logarithmen der spezifischen Widerstände den Differenzen zwischen den Logarithmen der Durchschlagspannungen gleich sein (für lg $\varrho$ ein zweimal kleinerer Maßstab!). Diese Forderung wird mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. erfüllt, wobei die Differenzen von lg $\varrho$ systematisch etwas größer sind.

3. Abhängigkeit von den Elektroden. Die Durchschlagspannung eines Isolators wird nicht nur durch seine Eigenschaften, sondern auch durch die Eigenschaften des umgebenden Raumes bedingt. Ist die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Raumes gering, so erwärmt sich der

Isolator bei demselben Strom bis zu einer höheren Temperatur und wird folglich bei einer kleineren Spannung durchschlagen. Wird er dagegen von gut wärmeleitenden Metallmassen umgeben, so ist seine Durchschlagspannung höher. Es muß folglich ein Zusammenhang zwischen der Durchschlagspannung und der Wärmeleitfähigkeit der Elektroden existieren. Sie läßt sich aus der Wärmetheorie genau berechnen. In unserer vorigen Arbeit ist es uns gelungen, eine solche Abhängigkeit für Steinsalz bei hohen Temperaturen nachzuweisen. Sie war aber kleiner, als es die Theorie forderte, was wir damals einem schlechten Wärmekontakt zuschrieben. Für Glas konnten wir gar keine Abhängigkeit feststellen, obgleich wir in dieser Richtung zahlreiche Versuche machten. Ein Unterschied war nur dann merkbar, wenn man die Elektroden ganz entfernte und die Platte unmittelbar zwischen den Metallblöcken einklemmte (Fig. 1). In diesem Falle erwiesen sich die Werte der Durchschlagspannungen systematisch erhöht (etwa um 30 Proz.), wie man es auch erwarten konnte.

Die Ursache, weshalb die Wärmetheorie in dieser Hinsicht versagte, können wir nicht angeben. Erwähnt sei nur, daß dieser Umstand keineswegs gegen die Gültigkeit der Wärmetheorie im ganzen spricht. Die Berechnung der Formel, die die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Raumes darstellt, erfordert besondere Annahmen (keine groben Inhomogenitäten, Vernachlässigung des parallel zu den Elektroden gehenden Wärmeabflusses), die vielleicht nicht erfüllt werden. Die Formel (1) kann dennoch richtig bleiben, da sie viel allgemeiner ist und diese speziellen Annahmen nicht erfordert.

4. Abhängigkeit von der Güte des Kontaktes. Um den Einfluß der Güte des Kontaktes zu bestimmen, wurde eine Reihe von Versuchen mit unversilberten Glasplatten durchgeführt. Die gewonnenen Werte der Durchschlagspannungen zeigten sich bedeutend erhöht, wobei bei 250° der Unterschied etwa 300 Proz., bei 200° etwa 200 Proz. und bei 50° etwa 150 Proz. betrug. Auch war die Streuung der Werte hier bedeutend größer als bei den versilberten Gläsern. Es wurde deshalb weiter durchweg mit versilberten Gläsern gearbeitet.

Außerdem wurde eine Reihe von Messungen mit Gläsern unternommen, die auf heißem Wege platiniert waren. Diese Gläser gaben eine Erniedrigung der Durchschlagspannung um etwa 20 Proz., wobei die entsprechenden Werte sich gut wiederholten und der Temperaturgang der Durchschlagspannung derselbe war wie bei den versilberten Gläsern. Da aber der spezifische Widerstand dieser Gläser sich ebenfalls verkleinert zeigte,

konnte die Erniedrigung der Durchschlagspannungen gänzlich einer Änderung der Leitfähigkeit zugeschrieben werden.

## § 4. Das Gebiet der niedrigen Temperaturen.

Systematische Messungen in diesem Gebiet werden erst später von uns unternommen werden. Wir werden es uns deshalb versagen, irgendwelche Hypothesen zu entwickeln, die den Mechanismus des Durchschlags in diesem Gebiet erklären sollen. Wir wollen uns vielmehr damit begnügen, die Tatsachen anzuführen, die dieses Gebiet von dem Gebiet des Wärmedurchschlags grundsätzlich unterscheiden.

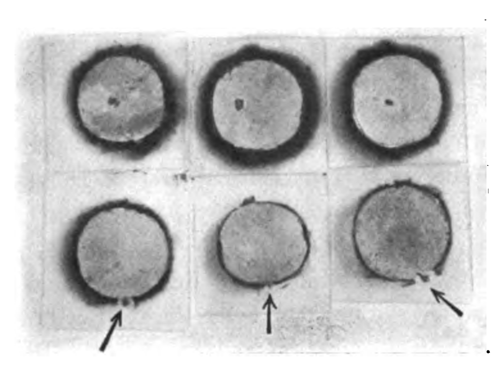


Fig 6.

1. Keine Temperaturabhängigkeit [1]).

2. Durchschlag am Orte des maximalen Gradienten des elektrischen Feldes (am Rande der Elektroden), während im Wärmegebiet der Durchschlag am Orte der maximalen Erwärmung (nur im Mittelpunkt) geschieht. Diese Regel wird mit einer erstaunlichen Genauigkeit erfüllt und hatte keine einzige Ausnahme. Als Beispiel ist in der Fig. 6 eine Photographie von sechs durchschlagenen Gläsern wiedergegeben. Die Kreisflächen entsprechen den versilberten Teilen der Platten; die Durchschläge sind als kleine dunkle Punkte erkennbar und sind durch Pfeile bezeichnet. Die oberen drei Platten entsprechen dem Gebiet des Wärmedurchschlags, die unteren dem der niedrigen Temperaturen. Da im letzten Gebiet der Durchschlag am Rande vor sich geht, können die von uns gemessenen Werte der Durchschlagspannungen erniedrigt sein. Wäre kein Randeffekt vorhanden, so würden sie wahrscheinlich höher liegen. Darauf

---

[1]) Es wurden nachträglich auch einige Versuche in siedender flüssiger Luft ausgeführt. Die Durchschlagspannungen waren hier um 10 bis 20 Proz. kleiner als bei Zimmertemperatur. Da jedoch bei so niedrigen Temperaturen sich die äußeren Bedingungen bedeutend von denjenigen unterscheiden, die wir bei Zimmertemperatur haben (völlige Abwesenheit der oberflächlichen Leitfähigkeit, sehr gute Kühlung), kann diese Erniedrigung durch Nebeneinflüsse vorgetäuscht sein. Jedenfalls läßt sich zwischen 0° C und — 180° C keine bedeutende Änderung der Durchschlagspannung erkennen.

deuten die Messungen von Rochow [1]), der für Glas bedeutend höhere Werte fand. Wir haben aber absichtlich ungünstige Bedingungen gewählt, unter denen der den niedrigen Temperaturen entsprechende Mechanismus besonders scharf hervortreten muß.

3. Geringe Erwärmung vor dem Durchschlag (etwa 1°), während bei etwas höheren Temperaturen im Wärmegebiet diese Erwärmung schon 4 bis 5° beträgt. Außerdem tritt im Wärmegebiet der Durchschlag fast immer am Ende der Exposition ein, was auf die Notwendigkeit einer vorläufigen Erwärmung hinweist, während im Gebiet der niedrigen Temperaturen die Platte manchmal gleich nach der Einschaltung der Spannung durchschlagen wird.

4. Unversilberte Platten werden früher durchschlagen als versilberte; gerade das Gegenteil dessen, was im Wärmegebiet geschieht. Diese Tatsache muß wahrscheinlich dem Umstand zugeschrieben werden, daß bei unversilberten Platten der Randeffekt noch schärfer ausgeprägt ist, als bei der versilberten.

Wir glauben, daß unsere Messungen die Existenz des Wärmedurchschlags in Glas entschieden beweisen. Bei einer bestimmten Temperatur, die durch die Art und die Dicke des Glases bedingt wird, tritt an Stelle des Wärmemechanismus ein anderer. Bei Zimmertemperaturen haben wir es eben mit diesem neuen Mechanismus zu tun. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß es Stoffe geben könnte, für die der Wärmemechanismus bis zu Zimmertemperaturen herab seine volle Gültigkeit behalten sollte. Dann hätte die Anwendung der Wärmetheorie auf die Durchschlagfestigkeit nicht nur ein theoretisches, sondern auch ein bedeutendes praktisches Interesse.

Unserem Chef, Herrn Semenoff, sprechen wir an dieser Stelle für seine zahlreichen wertvollen Ratschläge unseren aufrichtigsten Dank aus.

## Zusammenfassung.

1. Es wird der Temperaturgang der Durchschlagspannung für Glas verfolgt, wobei sich ergibt, daß der ganze Verlauf in zwei Teile zerlegt werden kann: einen, der den höheren Temperaturen entspricht, in dem die Durchschlagspannung von der Temperatur abhängt, und einen den niedrigen Temperaturen entsprechenden, wo keine Abhängigkeit nachzuweisen ist.

[1]) Rochow, Arch. f. Elektrot. **15**, 361, 1925.

2. Es wird gezeigt, daß in dem den höheren Temperaturen entsprechenden Teile die wichtigsten Forderungen der Wärmetheorie des Durchschlags entsprechend erfüllt werden.

3. Es wird darauf hingewiesen, daß bei den niedrigen Temperaturen der Durchschlag kaum durch die Wärmetheorie erklärt werden kann, und daß ihm hier ein anderer Mechanismus zugrunde liegt, in dem der Grad der Inhomogenität des elektrischen Feldes eine hervorragende Rolle spielt.

Nachtrag. Es ist uns gelungen, auch für Steinsalz den Temperaturgang der Durchschlagspannung bis zu den Zimmertemperaturen herab zu verfolgen. In unseren früheren Untersuchungen sind wir bis zu 400° abwärts vorgedrungen; weiterhin wurde das Sprühen so intensiv, daß es die Resultate vollkommen verdeckte. Um das Sprühen zu verhüten, wählten wir jetzt das zu untersuchende Material in Gestalt von Holzzylindern, deren Form und Abmessungen aus der Fig. 7 ersichtig sind. Die Dicke der inneren Wand *a*, wo der Durchschlag stattfand, betrug 1 mm. Die Bohrungen *b*—*b* wurden mit dünner Aluminiumfolie belegt. Falls die Durchschlagspannung 10000 V überstieg, wurde das Ganze unter Öl gebracht, bei niedrigeren Spannungen wurde in Luft durchschlagen.

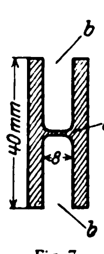


Fig. 7.

Die Resultate der Messungen sind in der Fig. 8 wiedergegeben, wo längs der Abszissenachse die Temperaturen in °C, und längs der Ordinatenachse die Logarithmen der Durchschlagspannungen aufgetragen sind. Der ganze Verlauf der Kurve läßt sich wieder, wie bei Glas, in zwei Teile zerlegen: einen, wo die Durchschlagspannung von der Temperatur abhängt (geneigte Gerade), und einen zweiten, wo gar keine Temperaturabhängigkeit vorhanden ist (wagerechte Gerade). Der Übergang ist

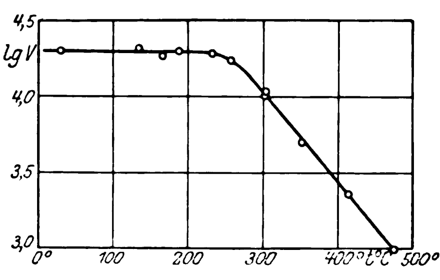


Fig. 8.

weniger scharf ausgeprägt als bei Glas und tritt bei 220 bis 250° ein. Es läßt sich auch hier zeigen, daß im ersten Gebiet, dem der höheren Temperaturen, die Forderungen der Wärmetheorie erfüllt werden, während bei niedrigen Temperaturen diese Theorie entschieden versagt. Wir stoßen wieder auf das Vorhandensein von zwei Mechanismen des Durchschlags.

Die an Steinsalz gewonnenen Resultate bestätigen also vollkommen die Schlüsse, zu denen wir bei unserer Untersuchung mit Glas gelangten.

Leningrad, Phys. Abt. d. Phys.-Techn. Laboratoriums, März 1926.

# Über die Folgerungen aus verschiedenen Formen des reziproken Theorems.

Von **Witold Jazyna.**

(Eingegangen am 12. April 1926.)

Es werden auf Grund der verschiedenen Formen des reziproken Theorems und der „Existenzbedingung", die aus diesem Theorem hervorgeht, einige Erklärungen: 1. der Eigenschaften der van der Waals' Zustandsgleichung, 2. der Jakobschen Methode, 3. der Dissoziation der Gasgemische ohne Änderung der Molekülzahl und 4. der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes, als eines nicht reellen Zustandes, gegeben.

In den früheren Abhandlungen[1]) wurde von mir auf das sogenannte reziproke Theorem hingewiesen.

Die dazugehörigen Betrachtungen lassen sich mit Rücksicht auf alle mir zurzeit bekannten Einwände[2]) in folgender Weise kurz zusammenfassen[3]).

Die Objekte der physikalischen Forschung kann man auf drei Gebiete verteilen:

1. Das Erfahrungsgebiet (wirkliche Körper und Zustände).

2. Das Gebiet der physikalischen Fiktionen, deren Existenz mit der Erfahrung verträglich ist (quantitative Ähnlichkeit).

3. Das nicht reelle Gebiet, wobei man es mit Abstraktionen und fiktiven Zuständen, deren Existenz, wenigstens in unserer Natur, unmöglich ist, z. B. Körpern und Zuständen, bei welchen $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0$ ist, zu tun hat (qualitative Divergenz).

Schließt man das letztgenannte Gebiet aus und beschränkt sich auf die beiden ersten, so kann man das Theorem:

A. „Wenn die spezifische Wärme $C_v$ nur von der Temperatur $T$ abhängt, muß auch die innere Energie $U$ nur von $T$ abhängen"

als Folge der beiden und besonders des zweiten Hauptsatzes in Verbindung mit der allgemeinen Molekularhypothese betrachten.

---

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 133, 1924; **27**, 254, 1924; **30**, 372 und 376, 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **30**, 277, 1924; **30**, 280, 1924 und **31**, 453, 1925.
[3]) Siehe auch Phys. ZS. **26**, 622, 1925.

Es ist auch bequem, dieses Theorem im strengen Sinne als reziprokes Theorem zu formulieren, nämlich:

B. „Wenn die innere Energie $U$ der Körper nicht nur von der Temperatur $T$, sondern noch vom Volumen $v$ abhängt, so muß auch die spezifische Wärme $C_v$ nicht nur von $T$, sondern auch von $v$ abhängen“ [1]).

Aus der Zerlegung des Effektes, der den Zerfall und das Auftreten der molekularen Komplexbildungen begleitet, in aktive (mechanische) $\Gamma$- und passive (kalorische) $C(\Gamma)$-Wirkungen geht eine andere Form des Theorems hervor.

C. „Wenn bei isothermischer Änderung der inneren Energie der Körper die kalorische Wirkung $C(\Gamma)$ gleich Null ist, muß auch die mechanische Wirkung $\Gamma$ gleich Null werden (im allgemeinen $C(\Gamma) \gg \Gamma$).“

Auf diesem Grunde kann man ein negatives Kriterium der physikalischen Realität oder die „Existenzbedingung“ erhalten.

D. „Die Systeme und die Gebiete der Zustände, wobei die spezifische Wärme $C_v$ fast ausschließlich von der Temperatur $T$ abhängt, die innere Energie $U$ dagegen sich hauptsätzlich mit dem Volumen $v$ ändert, können in Wirklichkeit nicht existieren.“

Auf Grund der verschiedenen Formen des reziproken Theorems kann man die folgenden Schlüsse ziehen.

1. Es ist möglich, bei der Erklärung der Ursachen der weit bekannten Eigenschaften der van der Waals' Zustandsgleichung den „glücklichen Zufall“ zu eliminieren [2]).

Vom Standpunkt des reziproken Theorems kann man sogar erwarten, daß diese Zustandsgleichung wenigstens qualitativ die Wirklichkeit wiedergeben kann, und zwar für verdünnte (gasförmige) und kondensierte Zustände, da im ersteren Fall die Abhängigkeit $U$ von $v$ fast verschwindet und im zweiten Fall $v \backsimeq f(T)$ ist; also in beiden Fällen praktisch $U \backsimeq F(T)$ ist.

---

[1]) Es ist eine logische Notwendigkeit, daß sogleich diese Aussage (B) richtig erscheint, wenn nur das vorhergehende (A) strenggenommene „umgekehrte Theorem“ bewiesen ist.

[2]) G. Jäger in seiner inhaltsreichen Arbeit „Fortschritte der kinetischen Gastheorie“ (Sammlung: Die Wissenschaft **12**, 113, 1919, Braunschweig) schreibt: ... „es lediglich als ein glücklicher Zufall erscheinen muß, daß sich van der Waals' Zustandsgleichung auf einen weitaus größeren Bereich anwenden läßt“ ... Vgl. auch a. a. O., S. 55—56.



Die Bedingung der physikalischen Realität (D) ist nur bei mittleren Volumina und nicht zu hohen Temperaturen nicht erfüllt, wobei auch die Zustandsgleichung von van der Waals nicht existierende Zustände darstellt.

2. Bei der Konstruktion der Zustandsgleichung für wirkliche Körper muß man von der kalorischen Wirkung $C(\Gamma)$ bzw. spezifischen Wärme $C_v$ oder $C_p$ ausgehen (die Methode von Jakob, Eichelberg, Plank).

3. Wenigstens in erster Annäherung soll die Zustandsgleichung der dissoziierenden Gasgemische, z. B.:

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \text{ u. a.},$$

d. h. für Reaktionen ohne Änderung der Molekülzahl, die Form

$$p = T\varphi(v)$$

haben.

In der Tat. Bei Gasreaktionen nach dem Schema:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots = n_1' A_1' + n_2' A_2' + \cdots$$

haben wir

$$p\,v = \frac{R}{m_{1-x}}(1 + \mu x)\,T, \tag{1}$$

wobei $x$ der Dissoziationsgrad und

$$\mu = \frac{\nu}{n_1' + n_2' + \cdots}, \quad \nu = n_1 + n_2 + \cdots - n_1' - n_2' - \cdots$$

ist. Wenn $\nu = 0$, so folgt aus (1)

$$p\,v = \frac{R}{m_{1-x}}\,T, \tag{2}$$

weil $\mu = 0$ ist.

In der Gleichung (2) ist $m_{1-x}$ das mittlere Molekulargewicht der nicht dissoziierenden Teile der Gasgemische, und $R$ bedeutet die molare Gaskonstante.

4. Die Zustände in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes, der selbst nur als ein theoretischer Gegenstand betrachtet werden muß, sind nicht realisierbar.

Wir haben nämlich bei $T = 0$ unter der mathematisch natürlichen Annahme, daß $\frac{dS}{dT}$ stetig ist, auf Grund des zweiten Hauptsatzes[1])

$$C_v = f(T) = 0$$

und somit

$$d\,U = (l_T - A\,p)\,d\,v.$$

[1]) ZS. f. Phys. 28, 371, 1924.

Da der thermodynamische Wärmeaufwand des isothermischen Prozesses bei $T = 0$ gleich Null ist, d. h.

$$l_{T=0} = 0$$

und

$$(A p)_{T=0} = A p_0 = \Gamma,$$

wobei für wirkliche Körper $p_0$ von Null verschieden sein muß, so ist die Existenzbedingung (D) nicht erfüllt, und somit hat das betreffende Gebiet der Zustände keine physikalische Realität.

Daraus folgt die Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes unmittelbar.

Leningrad, 2. April 1926.

# Photoeffekt an Kristallen.

Von **P. Lukirsky, N. Gudris** und **L. Kulikowa** in Leningrad.

(Eingegangen am 12. April 1926.)

Es wurde nach der Methode von Millikan der photoelektrische Effekt an folgenden Kristallen beobachtet: NaCl, KCl, RbCl, CsCl, CuCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, RbJ, CsJ, NaF, KF, LiF, $CdBr_2$[1]). Mittels Belichtung mit Funken zwischen Elektroden aus verschiedenen Metallen ist es gelungen, die Grenze des Photoeffektes ($h\nu_0$) zu bestimmen. Es wird versucht, die erhaltenen Resultate mit der Struktur und einer Reihe anderer Erscheinungen, die bei Belichtung der Kristalle beobachtet wurden, in Beziehung zu bringen.

Beim Photoeffekt an Metallen werden freie Elektronen oder Elektronen, die mit den Atomen lose gebunden sind, dem Metall entrissen. Bei dielektrischen Körpern dagegen kann der Photoeffekt nur auf Kosten der mit den Atomen des Körpers gebundenen Elektronen bestehen. Dieses bedingt, daß zur Beobachtung des Photoeffektes bei dielektrischen Körpern sehr kurzwelliges Licht erforderlich ist. In dieser Arbeit wurde der Photoeffekt an den Alkali-Halogensalzen, dielektrischen Körpern mit vollkommen bekannter und einfacher Struktur, beobachtet. Sie wurden deshalb gewählt, weil man in diesem Falle hoffen durfte, den beobachteten Photoeffekt mit der Struktur der untersuchten Salze in Beziehung setzen zu können. Zudem weisen die Alkali-Halogensalze photochemische Reaktionen auf, eine Erscheinung, die mit dem Photoeffekt zweifellos zusammenhängt. Endlich wird an diesen Salzen bei dauernder Belichtung mit Röntgenstrahlen eine Färbung und eine Änderung der Leitfähigkeit beobachtet.

Der Photoeffekt an dielektrischen Körpern wurde in einer Reihe von Arbeiten beschrieben. Righi[2]) und mehrere andere Autoren haben den Photoeffekt an Hartgummi, Schwefel, Selen und anderen Stoffen beobachtet. Hughes[3]) beobachtete ihn an komplexen Halogensalzen verschiedener Metalle. Alle diese Untersuchungen wurden nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt: eine Schicht des zu untersuchenden Stoffes wurde in ein elektrisches Feld versetzt und bei ihrer Belichtung mit ultravioletten Strahlen die Aufladung eines Elektrometers, welches mit dem Körper oder mit der entgegengesetzten Platte des Kondensators

[1]) Nach dieser Methode hat A. F. Joffé den Photoeffekt an Metallteilchen beobachtet (Sitzungsber. d. bayer. Akad. 1913, S. 19).

[2]) Righi, C. R. **107**, 559, 1888.

[3]) Hughes, Phil. Mag. **24**, 380, 1912.

verbunden war, beobachtet. Kelly[1]) wandte zur Untersuchung des Photoeffektes an dielektrischen Körpern die Methode von Millikan an, die größere Genauigkeit gibt und frei von allen Einwänden ist. Es ist ihm gelungen, den Photoeffekt an Schwefel, Schellack und Paraffin zu beobachten und zu zeigen, daß auch in diesem Falle beim Photoeffekt einzelne Elementarladungen herausgerissen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde auch die Methode von Millikan angewandt.

Versuchsanordnung. Frisch zubereitetes kristallinisches Pulver eines Alkali-Halogensalzes wurde fein zerrieben und in den Raum zwischen zwei Kondensatorplatten hineingeblasen. Durch Reibung an Luft und an den Röhrenwänden luden sich die Pulverteilchen positiv oder negativ auf. An die Platten wurde Spannung gelegt und das zwischen den Platten entstehende elektrische Feld vermochte ein geladenes Teilchen im schwebenden Zustande zu erhalten. Die Teilchen wurden von der Seite mit konvergentem Licht eines Lichtbogens belichtet und im Mikroskop beobachtet. Zur Auslösung des Photoeffektes wurde ein so schwebendes Teilchen von der entgegengesetzten Seite mit ultraviolettem Lichte belichtet. Als ultraviolette Lichtquellen dienten die mit einem großen Induktor betriebenen Funken zwischen Elektroden aus verschiedenen Metallen mit parallel geschalteter Kapazität. Das Licht des Funkens wurde mit einer Quarzlinse auf die Mitte des Kondensators konzentriert. Zur Vermeidung des Photoeffektes an den Kondensatorplatten, die aus Messing bestehen, wurde der Lichtstrahl so eng gemacht, daß die Platten nicht belichtet wurden. Den Photoeffekt an den Platten könnte man feststellen, da ein Teilchen, das der Platte nahe lag, eine immer steigende negative Ladung erhielt. Der Photoeffekt an den zu untersuchenden Teilchen wurde folgendermaßen beobachtet. Ein schwebendes Teilchen, welches ohne Wirkung des ultravioletten Lichtes im Laufe einer Stunde ruhte, geriet bei Belichtung plötzlich in Bewegung. Die Richtung der Bewegung entsprach immer dem Verlust einer negativen Ladung.

Die Zeit zwischen der Belichtung mit ultraviolettem Licht und dem Beginn der Bewegung wurde mit einer Stoppuhr gemessen. Sobald das Teilchen in Bewegung geriet, wurde sofort die Belichtung mit ultravioletten Strahlen unterbrochen und das Teilchen wieder durch Veränderung des elektrischen Feldes ins Gleichgewicht gebracht. Danach wurden die Beobachtungen wieder aufgenommen. Die Ergebnisse der Beobachtung an einem Teilchen RbCl bei Belichtung mit einem Zn-Funken

---

[1]) Kelly, Phys. Rev. 16, 260, 1920.

sind in Tabelle 1 enthalten. In der zweiten Spalte sind die Potentialdifferenzen (in Volt) angegeben, welche erforderlich waren, um die Teilchen in schwebendem Zustande zu erhalten. In der dritten und vierten Spalte ist die Zeit (Anfang bzw. Ende) der Belichtung, und endlich in der fünften das Zeitintervall $\tau$ zwischen dem Beginn der Belichtung und Anfang des Photoeffektes angegeben. Bei kleiner Ladung des Teilchens ist die Methode der Beobachtung des Anfangs der Bewegung sehr genau, da in diesem Falle die Bewegung des Teilchens bei Verlust einer Ladung sehr scharf ist. (Bei derselben Masse ist das Feld, welches nötig ist, um das Teilchen im Schweben zu erhalten, also auch die treibende Kraft nach Verlust eines Elektrons, größer.) Bei großen Anfangsladungen dagegen kommt das Teilchen langsam in Bewegung. In allen Fällen ohne Ausnahme verlieren die Teilchen eine negative Ladung.

Tabelle 1. Zn-Funken.

| Stoff | $V$ | Beginn der Belichtung | Ende der Belichtung | $\tau$ |
|---|---|---|---|---|
| RbCl . . . | 383 | 46′ 40″ | 46′ 42″ | 2″ |
| | 459 | 47 05 | 47 23 | 18 |
| | 517 | 47 35 | 48 10 | 35 |
| | 559 | 48 25 | 49 15 | 50 |
| | 600 | 49 30 | 50 20 | 50 |
| | 642 | 50 40 | 51 05 | 25 |
| | 725 | 52 00 | 53 00 | 60 |
| | 774 | 53 30 | 53 40 | 10 |
| | 826 | 54 00 | 54 10 | 10 |
| | 850 | 54 25 | — | — |

Bestimmung der Grenze des Photoeffektes. Außer der Feststellung der Tatsache des Photoeffektes an Kristallen bietet die Bestimmung der Wellenlänge, bei der der Effekt beginnt, ein großes Interesse. Die Größe des Quantums $h\nu$ für die betreffende Wellenlänge ist gleich der Arbeit, die zum Entfernen des Elektrons aus dem Kristall erforderlich ist und muß darum mit der Struktur des Kristalles, wie auch mit der Natur der Ionen, aus denen der Kristall besteht, in Beziehung stehen. Es hat sich herausgestellt, daß die Alkali-Halogensalze nur für sehr kurze Wellenlängen, etwa für $\lambda = 2000$ Å, photoelektrisch empfindlich sind. Der zur Verfügung stehende Quarzmonochrometer war lichtschwach und absorbierte bei $\lambda = 2000$ Å beinahe vollständig. Für diese Wellenlänge sind wenig Filter bekannt, so daß man mit ihrer Hilfe nicht genau die Grenze des Photoeffektes bestimmen kann. Zur Bestimmung dieser Grenze wurde folgende Methode angewandt. Die Teilchen der untersuchten Substanz wurden mit Funken zwischen Elektroden aus

verschiedenen Metallen belichtet, wobei solche Metalle gewählt wurden, die im Funken zwischen 1860 Å und 2200 Å intensive Linien aufweisen. Unter der Wirkung eines jeden Funkens wurde die An- oder Abwesenheit des Photoeffektes konstatiert. Im ersten Falle wurde die mittlere Zeit $\tau$ zwischen Anfang der Belichtung mit ultravioletten Strahlen und Beginn des Photoeffektes bestimmt. Nach der Größe der gemessenen Zeit $\tau$ kann man die Intensität des Photostromes beurteilen.

Falls bei Belichtung mit irgend einem Funken kein Photoeffekt beobachtet wurde, so konnte man annehmen, daß die kurzwelligste intensive Linie dieses Spektrums keinen Photoeffekt hervorbringt und die Grenze nach der Seite der größeren Wellenlängen bildet. Zur Kontrolle dieser Grenze wurden Versuche mit anderen Funken gemacht, deren kurzwelligste intensive Linie nach größeren Wellenlängen hin liegt. Brachten diese Funken auch keinen Photoeffekt hervor, so war das eine Bestätigung der von uns gewählten Grenze der nicht wirksamen Wellenlängen. Zur Bestimmung der Grenze der wirksamen Wellenlängen wurden ebenfalls Versuche mit verschiedenen Funken angestellt, die nach kürzeren Wellenlängen hin keine intensiven Linien liefern. In diesem Falle wurde als Grenze eine intensive Linie desjenigen Funkens angenommen, die einen genügend großen Effekt liefert. Dabei hatte man in solchem Falle immer zu befürchten, daß der Photoeffekt nicht durch eine intensive Linie des Spektrums, sondern durch eine weniger intensive, aber nach kleineren Wellenlängen hin liegende Linie hervorgerufen wurde. Eine solche Linie, die weit von der Grenze des Photoeffektes entfernt liegt, kann auch bei geringer Intensität einen merklichen Photoeffekt hervorrufen.

Wenn in dem optisch untersuchten Spektrum dieser Funken solche schwachen Linien fehlten, so konnten sie auch in dem Büschel, das die Kristallteilchen belichtete, nur ganz geringe Intensität haben, da die Untersuchung des Spektrums, wie auch die Beobachtung des Photoeffektes mit Optik aus kristallinischem Quarz ausgeführt wurde. Andererseits dienten zur Kontrolle immer Beobachtungen mit einer ganzen Reihe von verschiedenen Funken. Wenn diese Funken eine letzte ultraviolette Linie zeigten, die der eines wirksamen Funkens nahe lag, so wurde der Photoeffekt immer auch bei diesem Funken beobachtet. Wenig wahrscheinlich ist es, daß auch in solchem Falle schwache kurzwellige Linien wirksam sind. Zudem konnte bei der Wahl des wirksamen Funkens die relative Intensität des Effektes als Kontrolle dienen. Liegen die Linien nahe beieinander, so ist die Intensität des Photoeffektes (die Anzahl der

Elektronen, die in der Zeiteinheit ausgelöst werden), proportional der Intensität der Linie. Von zwei Linien mit gleicher Intensität liefert die kurzwelligere einen größeren Photoeffekt. Diese Regeln gaben immer die Möglichkeit, zu entscheiden, ob die Grenze der wirksamen Wellenlängen richtig gewählt war.

Tabelle 2.

| Stoff | Funken | Effekt | $\tau$ |
|---|---|---|---|
| NaJ . . . | Pb | nicht | |
| | Bi | nicht | |
| | Zn | ist | ∽ 2′ |
| | Cd | ist | ∽ 2′ |
| | C | ist | |
| | Ni | ist | ∽ 10″ |

In Tabelle 2 sind Beobachtungen an einem Teilchen NaJ bei Belichtung mit verschiedenen Funken angeführt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, fehlt der Effekt bei Belichtung mit Funken zwischen Wismut und Bleielektroden. Die kurzwelligsten Linien dieser Spektren sind für Wismut 2062 Å und für Blei 2170 Å. Daher ist die wahrscheinliche nicht wirksame Grenze $\lambda = 2062$ Å. Ein Nickelfunke dagegen, der drei intensive Linien bei 2018 Å aufweist, gab einen Effekt nach 10 Sekunden. Wismut- und Bleifunken lieferten ihn nicht einmal nach 15 Minuten. Diese Wellenlänge 2018 Å konnte man als die Grenze des Photoeffektes annehmen. Zur Kontrolle dienten Funken zwischen Zink-, Cadmium- und Kohle-Elektroden. Cadmium hat eine schwache Linie, 2005 Å, und Kohle eine sehr schwache, 1930 Å; beide ergeben einen schwachen Photoeffekt. Zink hat eine intensive Linie 2026 und ergibt einen kleinen Effekt, da die Linie eine größere Wellenlänge hat als 2018 Å. Als die Grenze der wirksamen Wellenlängen kann die stark wirkende Nickellinie 2018 Å oder die Zinklinie 2026 Å angesehen werden. Wir nehmen die Nickellinie an. Die Grenze des Photoeffektes $\lambda$ ist somit

$$2018 < \lambda < 2062.$$

Chlornatrium. Ein Zinkfunken mit der kurzwelligen intensiven Linie 2026 Å gab am Chlornatriumteilchen keinen Photoeffekt, desgleichen ein Wismutfunken mit der intensiven Linie 2062 Å. Die Grenze der nicht wirksamen Wellenlängen ist somit 2026 Å. Ein Ni-Funken mit der Linie 2018 Å und ein Cd-Funken mit der schwachen Linie 2005 Å gaben beide einen Effekt nach 60 Sek. Ein Cu-Funken mit der starken Linie 1990 Å rief den Photoeffekt nach 14 Sek. hervor und ein C-Funken mit der schwachen Linie 1930 Å nach 2 Min. Für die Grenze der wirk-

samen Wellenlängen kann man entweder die schwach wirkende Ni-Linie, oder die stark wirkende Cu-Linie annehmen. Tut man letzteres, so wird

$$2026 > \lambda > 2000.$$

Chlorkalium. Chlorkaliumteilchen wurden mit folgenden Funken belichtet:

| | | |
|---|---|---|
| Pb-Funken | mit der intensiven Linie | 2170 Å, |
| Bi- „ | „ „ „ „ | 2062 Å, |
| Zn- „ | „ „ „ „ | 2026 Å, |
| Cu- „ | „ „ sehr intensiven Linie | 2000 Å, |
| C- „ | „ „ schwachen Linie | 1930 Å. |

Bei Belichtung mit den drei erstgenannten Funken war kein Effekt zu beobachten; der Cu-Funken ergab einen Effekt nach $\tau = 20$ Sek. und der Kohlefunken nach 2 Min. Somit ist die Grenze

$$2000 < \lambda < 2026.$$

Jodkalium. Mit Jodkalium wurde folgendes beobachtet:

Ein Bi-Funken, sowie auch ein C-Funken liefert den Effekt nach 15 Min., ein Zn-Funken dagegen nach 7 Sek. Bei Belichtung mit einem Pb-Funken war kein Effekt zu erkennen. Dasselbe Ergebnis lieferte ein Filter aus Quarzglas, welches alle Wellenlängen von $\lambda$ 2250 Å abwärts absorbierte.

Somit die Grenze:

$$2062 < \lambda < 2170.$$

Fluorkalium. An Fluorkaliumteilchen konnte der Photoeffekt nur bei Belichtung mit einem Al-Funken beobachtet werden. Andere Funken, wie Zn-Funken (2026 Å), Cu-Funken (2000 Å), C-Funken (1930 Å schwach) gaben den Effekt nicht. Als entsprechende Grenzen betrachten wir die intensiven Linien des Aluminiums (1860 Å) und des Kupfers (2000 Å.)

$$1860 < \lambda < 2000.$$

Bromkalium. Die Teilchen aus Bromkalium wurden mit Pb-Funken (2170 Å) und Bi-Funken (2062 Å) belichtet, ohne daß ein Effekt festzustellen war. Mit einem Zn-Funken wurde ein schwacher Effekt beobachtet. Cu-Funken und Al-Funken lieferten einen Effekt nach 20 bzw. 2 Sek. Also:

$$2026 < \lambda < 2062.$$

Bromnatrium. Die Beobachtung des Photoeffekts an Bromnatrium hatte dasselbe Ergebnis wie die an Bromkalium. Die Grenze des Photoeffekts liegt zwischen denselben Wellenlängen, wie für KBr:

$$2026 < \lambda < 2062$$

Chlorrubidium und Chlorcäsium. Die beiden Salze erwiesen sich als photoempfindlich in der Gegend der Zn- und Cu-Linien, 2026 Å bzw. 2000 Å. Kein Effekt war zu beobachten bei Belichtung mit Pb- und Bi-Funken. Auf diese Weise erhalten wir dieselben Grenzen wie für die vorangehenden Salze:

$$2026 < \lambda < 2062.$$

Jodrubidium und Jodcäsium. Bei der Beobachtung des Photoeffekts an Jodrubidium- und Jodcäsiumteilchen zeigte sich, daß der Photoeffekt schon bei Belichtung mit Pb-Funken mit der letzten intensiven Linie 2170 Å einsetzt, und verschwindet, wenn in den Strahlengang Quarzglas eingeführt wird. Da Quarzglas von 2250 Å nach kürzeren Wellenlängen hin alles absorbiert, so erhalten wir für die Grenze des Photoeffekts

$$2170 < \lambda < 2250.$$

Fluorlithium. Fluorlithiumteilchen wurden mit einem Al-Funken belichtet. Es war möglich, einzelne Teilchen zwei Stunden hindurch zu beobachten, ohne daß ein Effekt festzustellen war. Somit erweist sich sogar die Linie $\lambda = 1860$ Å als nicht wirksam. Mit den uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln konnten wir die wirksame Wellenlänge nicht feststellen.

Somit ist

$$\lambda < 1860.$$

Die übrigen Salze des Lithiums waren wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaften für die Untersuchung nicht geeignet.

Chlorkupfer. Bei Belichtung der Teilchen mit einem Al-Funken ($\lambda = 1860$ Å) wurde der Effekt nach $\tau = 30$ Sek. beobachtet. Bei Belichtung mit anderen Funken, wie zwischen Zn-, Ni- und C-Elektroden, war kein Effekt zu erhalten. Somit sind die Grenzen

$$1930 > \lambda > 1860.$$

Bromcadmium. Der Photoeffekt war sogar bei Belichtung mit einem Al-Funken nicht zu beobachten. Das Ergebnis ist dasselbe wie bei Fluorlithium

$$\lambda < 1860 \text{ Å}.$$

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse unserer Beobachtungen mit verschiedenen Salzen zusammengestellt. In der ersten Spalte sind die untersuchten Salze, in der zweiten Spalte die entsprechenden Grenzen des Photoeffekts angegeben. Wie aus der Tabelle zu ersehen, sind die Grenzen bis auf einige Prozent genau bestimmt.

Bei allen Alkali-Halogensalzen haben wir es mit einem Ionengitter zu tun. Alle diese Metalle bestehen aus positiven Ionen der Metalle und negativen Ionen des Halogens. Der äußere Photoeffekt (das Herausreißen der Elektronen aus dem Kristall), welchen wir bei Belichtung mit ultravioletten Strahlen beobachten, kann nur auf Kosten der Elektronen, die vom negativen Ion des Halogens losgelöst werden, bestehen.

Tabelle 3.

| Stoff | Grenzen des Photoeffekts | $E \frac{\text{cal}}{\text{Mol}}$ |
|---|---|---|
| NaCl | $2026 > \lambda > 2000$ | 181 |
| KCl | $2026 > \lambda > 2000$ | 165 |
| RbCl | $2062 > \lambda > 2026$ | 160 |
| CsCl | $2062 > \lambda > 2026$ | 154 |
| CuCl | $1930 > \lambda > 1860$ | 232 |
| NaBr | $2062 > \lambda > 2000$ | 169 |
| KBr | $2062 > \lambda > 2026$ | 154 |
| CuBr | $2026 > \lambda > 1930$ | 223 |
| $CdBr_2$ | $1860 > \lambda$ | 617 |
| NaJ | $2062 > \lambda > 2018$ | 156 |
| KJ | $2170 > \lambda > 2062$ | 143 |
| RbJ | $2250 > \lambda > 2170$ | 139 |
| CsJ | $2250 > \lambda > 2170$ | 134 |
| LiF | $1860 > \lambda$ | 254 |
| NaF | $2000 > \lambda > 1860$ | 220 |
| RbF | $2000 > \lambda > 1860$ | 196 |

In der Tat ist die Arbeit, welche zur Entfernung eines Elektrons vom positiven Ion des Metalls erforderlich ist, so groß (zweite Ionisation, Auslösung eines Elektrons der zweiten Elektronenhülle, die tiefer als die Hülle der Valenzelektronen liegt), daß die Quanten der ultravioletten Strahlung dazu nicht ausreichen. Würden wir den Photoeffekt von einzelnen freien negativen Ionen des Halogens beobachten, so müßte die Grenze des Photoeffekts $h\nu$, d. h. die Arbeit, welche zur Auslösung des Elektrons erforderlich ist, gleich der Elektronenaffinität des entsprechenden Halogenatoms sein. Beim Photoeffekt vom Halogenion, welches im Kristallgitter eingebettet ist, wird die Arbeit nicht nur durch die Elektronenaffinität bestimmt sein. In der Tat ist die Kraft, welche das Elektron mit dem Atom zusammenhält, nicht gleich der Kraft, mit welcher das Elektron vom Atom im freien Zustande angezogen wird (Elektronenaffinität), da im Kristallgitter die Elektronen der Halogenionen Kräften der nächstliegenden Ionen unterworfen sind. Außerdem muß ein im Innern des Kristalls losgelöstes Elektron genügende kinetische Energie

haben, um den Kristall zu verlassen, da es beim Durchgang durch die Oberfläche des Kristalls Arbeit zu leisten hat. Um die gesamte Arbeit, welche zur Entfernung eines Elektrons vom Halogenion nach außen erforderlich ist, zu übersehen, wollen wir folgende Betrachtung anstellen. Wir denken uns den Prozeß des Photoeffekts in drei Teile zerlegt: 1. Entfernung eines Halogenions aus dem Kristall, 2. Loslösung eines Elektrons von diesem Ion (diese Arbeit ist gleich der Affinität) und 3. Hineinführen eines neutralen Halogenatoms in das Innere des Kristalls. Die gesamte Arbeit, die dabei geleistet wird, muß gleich der Arbeit des Photoeffekts, d. h. gleich $h\nu_0$, sein. Die Arbeit $R$, welche beim ersten dieser Prozesse geleistet wird, ist im allgemeinen nicht gleich der potenziellen Energie eines Ions im Kristallgitter, da bei dessen Entfernung das Gitter selbst deformiert wird. Die Arbeit $R$ ist gleich der Differenz zwischen der Anfangsenergie des Kristallgitters $E$ und der Energie $E'$ des Gitters, aus welchem ein Halogenion entfernt ist. Die unter 2 genannte Arbeit $S$ ist gleich der Elektronenaffinität des Halogens, und endlich die dritte — $\beta$ — ist gleich der Arbeit, welche nötig ist, um das neutrale Halogenatom auf seinen Platz im Gitter zu bringen, eine wahrscheinlich kleine Größe.

Wir erhalten somit

$$h\nu_0 = E - E' + S + \beta.$$

Es ist interessant, eine Zusammenstellung der von uns beobachteten Werte der Elektronenaffinität $S$ des Halogens und der Energie $E$ des Kristallgitters zu machen. Eine solche findet man in Tabelle 4, in welcher die entsprechenden Werte in Kilokalorien angegeben sind. In der ersten Spalte sind die untersuchten Stoffe, in der zweiten die Mittelwerte der festgestellten wirkenden und nicht wirkenden Grenzen des Photoeffekts $h\nu_0$, in der dritten $S$ (den Arbeiten von Born entnommen), in der vierten $h\nu - S$ und in der fünften die Werte für $E$ angegeben. Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß mit steigender Energie des Kristallgitters die Größe $h\nu_0$ stets wächst, allerdings nicht so schnell wie $E$. So ist bei Kristallen mit sehr großer Energie des Gitters, wie z. B. LiF (254), der Photoeffekt sogar bei Belichtung mit einem Al-Funken (λ 1860 Å) nicht zu beobachten. Die Größe $\overline{h\nu_0 - S}$ wächst ebenfalls mit $E$, und das bedeutet, daß es auch die Differenz $E - E'$ tut. Leider ist es nicht möglich, einen genaueren Zusammenhang zu erschließen, da einerseits die Genauigkeit der erhaltenen Resultate nicht ausreicht, um eine empirische Beziehung festzusetzen, und es andererseits keinen theoretischen Ausdruck

Tabelle 4.

| Stoff | $h\nu_0$ | $S$ | $h\nu_0 - S$ | $E$ |
|---|---|---|---|---|
| CuCl | 150 | 119 | 31 | 232 |
| NaCl | 141 | | 22 | 181 |
| KCl | 141 | | 22 | 165 |
| RbCl | 137 | | 18 | 160 |
| CsCl | 137 | | 18 | 154 |
| CuBr | 143 | 84 | 59 | 223 |
| NaBr | 138 | | 54 | 169 |
| KBr | 137 | | 53 | 154 |
| NaJ | 137 | 77 | 60 | 156 |
| KJ | 133 | | 56 | 143 |
| RbJ | 127 | | 50 | 139 |
| CsJ | 127 | | 50 | 135 |
| LiF | > 152 | | | 254 |
| NaF | 147 | | | 220 |
| KF | 147 | | | 196 |

für die Abhängigkeit der Arbeit $R = E - E'$ als Funktion der ursprünglichen Energie $E$ gibt.

Die Anschauung, die hier über den Prozeß des äußeren Photoeffekts ausgesprochen, ist auch im Einklang mit anderen beobachteten Erscheinungen. Wenn das auffallende Quant nicht ausreicht, um das Elektron aus dem Kristall zu entfernen, so kann es doch genügen, den ersten Teil des Prozesses, d. h. die Loslösung des Elektrons vom Halogen, zu vollbringen. In diesem Falle kann das Elektron, wenn es auch zum Verlassen des Kristalls keine genügende kinetische Energie hat, sich doch von seinem Halogen entfernen. Infolge dieses inneren Photoeffekts am Halogen (das ist offenbar das erste Stadium des photochemischen Prozesses bei Alkali-Halogensalzen) bildet sich im Innern des Kristalls ein neutrales Halogen, das verhältnismäßig leicht den Kristall verlassen kann. Eine solche Erscheinung haben z. B. P. P. Koch und Kreiss[1]) beobachtet: unter der Einwirkung des Lichtes büßten Teilchen von AgBr eine merkliche Menge von Br ein. Dadurch wird das Gitter des Kristalls gestört und es kann teilweise in ein Subhalogen übergehen. Bei dauernder Belichtung und bei größerer Menge ausgewanderten Halogens können sich im Innern des Kristalls auch Metallteilchen ausbilden (auf Kosten der mit den Halogenatomen nicht gebundenen Metallatome). Ein solches Auftreten merkbarer Metallteilchen bei dauernder Belichtung wird be-

[1]) ZS. f. Phys. 32, 384, 1925.

stätigt durch die Arbeit von Koch und Vogler[1]), die mit Röntgenaufnahmen eine Entstehung im Innern des Kristalls nach langer Belichtung eines Kristallgitters aus reinem Silber nachgewiesen haben. Auch die Färbung der Kristalle, die bei ihrer Belichtung beobachtet wird, kann durch das Auftreten dieser Metallteilchen erklärt werden. Das Bild des inneren Photoeffekts führt zu Folgendem. Eine photochemische Reaktion (der innere Photoeffekt bildet das erste Stadium der Reaktion) muß im allgemeinen bei größeren Wellenlängen beginnen, als das für den äußeren Photoeffekt der Fall ist. (Das wird nur dann nicht erfüllt sein, wenn das vom Halogen losgelöste Elektron sich wieder schnell und sehr gerne mit dem neutralen Halogenatom vereinigt; dann wird aber die Intensität der Photoreaktion unmerklich.) Diese Folgerung wird im allgemeinen an einigen Silbersalzen bestätigt.

Bei ihnen tritt der Photoeffekt bei Bestrahlung mit ultraviolettem, die photochemische Reaktion bei Bestrahlung mit sichtbarem Lichte auf. Andererseits muß der innere Photoeffekt und als dessen Folge die Änderung der Kristallstruktur (Bildung von Subhalogenen und Metallteilchen) den äußeren Photoeffekt beeinflussen. In dieser Richtung sind Versuche im Gange, und man kann erwarten, daß man so eine Methode haben wird, die erlaubt, sich im Innern des Kristalls vollzogene photochemische Reaktion festzustellen. Bei Belichtung der Kristalle nicht mit ultravioletten, sondern mit Röntgenstrahlen, ist der Prozeß, wenn er auch vielleicht zum selben Ergebnis führt, komplizierter, weil die Röntgenstrahlen imstande sind, Elektronen von beliebigen Hüllen der Metalle und Halogene herauszuschleudern und natürlich mit Leichtigkeit auch nach außen zu befördern.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität, Dez. 1925.

---

[1]) Ann. d. Phys. **77**, 495, 1925.

# Zur Quantenstatistik der Hohlraumstrahlung und ihrer Wechselwirkungen mit der Materie.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 14. April 1926.)

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Quantenstatistik der Hohlraumstrahlung allein auf prinzipiell beobachtbare Tatsachen, nämlich auf die elementaren Strahlungsprozesse realer materieller Körper, aufzubauen. — Zuerst wird dargetan, daß eine formale Anwendung der Heisenbergschen Quantenmechanik auf „Hohlraumeigenschwingungen" diesem Programm widerspricht (§ 1) und daher auch keine Klärung vermeintlicher Widersprüche in der Statistik der Strahlungsschwankungen herbeizuführen vermag (§ 2). Hierauf wird gezeigt, daß ein vorgebliches Hauptargument zugunsten einer extremen Lichtquantenstatistik der Strahlung, die lichtquantentheoretische Ableitung der „Anzahl der Hohlraumeigenschwingungen" durch Bose, unabhängig von lichtquantentheoretischen Voraussetzungen aus der Quantenstatistik der Molekültranslation gewonnen werden kann. Als statistische „Teilsysteme" der Strahlung ergeben sich nicht Lichtquanten, sondern die experimentell grundsätzlich voneinander unterscheidbaren Strahlrichtungen im Hohlrauminnern; wird die gewöhnliche Statistik auf sie angewendet, so erhält man das Plancksche Strahlungsgesetz (§ 3, 4). Extreme Lichtquantenvorstellung und Bosesche Statistik haben im Rahmen der eingangs gestellten Forderungen nur eine bedingte Daseinsberechtigung (§ 5). Ableitung der drei Arten von elementaren Strahlungsprozessen (positive und negative Einstrahlung, spontane Ausstrahlung) einschließlich ihrer zeitgemittelten Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten auf Grund der gegebenen Strahlungsstatistik (§ 6, 7). Die Deutung der Einsteinschen Strahlungsschwankungen ergibt, daß die quantentheoretisch bisher unverstandenen „Interferenzschwankungen" bloß durch die elementaren Einstrahlungsprozesse bedingt werden, während der von Einstein im lichtquantentheoretischen Sinne gedeutete Schwankungsterm mit den spontanen Ausstrahlungsprozessen der das Strahlungsfeld begrenzenden materiellen Körper zusammenhängt (§ 8). Schlußwort (§ 9).

§ 1. Für die Beurteilung der neuen, von Heisenberg begründeten Quantenmechanik [1]) und ihrer näheren Ausarbeitung durch Born, Heisenberg und Jordan einerseits [2]), Dirac andererseits [3]) ist es naturgemäß ganz wesentlich, zu erkennen, inwieweit sie die erfolgreichen Leistungen der „klassischen" Planck-Bohr-Sommerfeldschen Quantentheorie zu bestätigen und darüber hinaus zu gelangen vermag. Als einen Fall der letzteren Art haben Born, Heisenberg und Jordan ihre quantenmechanische Behandlung der Hohlraumeigenschwingungen und die darauf gegründete

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

[2]) M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925; M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926.

[3]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 642, 1925; **110**, 561, 1926.

Berechnung der Strahlungsschwankungen in Anspruch genommen[1]). Hierbei wird von der Behauptung ausgegangen, daß eine konsequente Behandlung der Hohlraumschwingungen nach der bisherigen Theorie „zwar zum Planckschen Strahlungsgesetz, nicht aber zum richtigen Mittelwert des Schwankungsquadrats der Energie in einem Teilvolumen führte“, daß sie somit die „schwersten Widersprüche“ enthält. Durch Ausrechnung der quantenmechanischen Energieschwankungen einer harmonischen Eigenschwingung gelingt es nun, zu zeigen, daß die von den genannten Forschern als „richtig“ angesehene Schwankungsformel ganz allgemein herauskommt, woraufhin diesem Ergebnis sowohl prinzipiell als auch zugunsten der neuen Quantenmechanik eine erhebliche Tragweite zugeschrieben wird. — Wie mir scheint, muß jedoch aus einer näheren Prüfung des Sachverhalts geschlossen werden, daß diese Betrachtungen zu dem Kernpunkt des Schwankungsproblems überhaupt in keiner unmittelbaren Beziehung stehen und daß ihr scheinbarer Erfolg bloß durch den Rechenmechanismus der neuen Quantenmechanik vorgetäuscht wird. Selbstverständlich ist mit dem nachfolgenden Versuch einer derartigen Feststellung nichts anderes beabsichtigt, als zur Klärung der in Rede stehenden problematischen Anwendung der Quantenmechanik beizutragen[2]).

Die oben erwähnten „Widersprüche“ in der bisherigen Theorie der Strahlungsschwankungen beruhen letzten Endes auf dem Folgenden. Berechnet man diese Schwankungen auf Grund des Planckschen Strahlungsgesetzes

$$\varrho(\nu, T) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{1}$$

mittels des gewöhnlichen statistischen Mittelwertausdrucks

$$\overline{(E - \bar{E})^2} = k T^2 \cdot \frac{d\bar{E}}{dT} \tag{2}$$

für das Energieschwankungsquadrat eines beliebigen warmen Körpers, so ergeben sich zwei additiv miteinander verbundene Glieder, der „lichtquantentheoretische“ Schwankungsterm und die sogenannten „Interferenzschwankungen“:

$$k T^2 \frac{\partial \varrho}{\partial T} = h\nu \cdot \varrho(\nu, T) + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} [\varrho(\nu, T)]^2. \tag{3}$$

[1]) l. c., Kapitel 4, § 3.

[2]) Über eine tatsächliche Schwierigkeit der Quantenmechanik in ihrer gegenwärtigen Form bei angeregten Atomsystemen soll demnächst in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Wie H. A. Lorentz gezeigt hat[1]), bekommt man die letzteren allein, wenn man eine beliebige Energieverteilung über die (gequantelten oder ungequantelten!) Eigenschwingungen des Spiegelhohlraums voraussetzt und die Energieschwankungen auf dem gewöhnlichen klassisch-elektromagnetischen Wege ermittelt. Andererseits hat es aber keine Schwierigkeit, aus der Annahme gequantelter Hohlraumschwingungen das Plancksche Strahlungsgesetz (1) abzuleiten[2]), welches zufolge (2) eben beide Terme der Schwankungsformel (3) ergibt.

Handelt es sich zunächst hier um einen Widerspruch? Wie aus der diesbezüglichen Literatur[3]) entnommen werden kann, ist dies zweifellos nicht der Fall, da die beiden auf gequantelte Hohlraumschwingungen gegründeten Schwankungsüberlegungen sich darin unterscheiden, daß sie der Strahlung verschiedene Grenzbedingungen auferlegen. Man erkennt dies schon daraus, daß die Lorentzsche Ableitung der „Interferenzschwankungen“ für jede beliebige, auch nichtschwarze Energieverteilung zu Recht besteht, während das Plancksche Strahlungsgesetz (1) nur dann statistisch ableitbar ist, wenn das Vorhandensein eines Planckschen Kohlestäubchens im Spiegelhohlraum angenommen wird, welches die Energieverteilung über die Hohlraumschwingungen nicht allein zu einer schwarzen macht, sondern diese auch immer wieder von neuem umordnet. Im ersten Falle ist die abgeschlossene Strahlung bloß von idealen Spiegelwänden begrenzt, welche eine einmal vorhandene Energieverteilung über die Schwingungen nicht zu beeinflussen vermag. Im zweiten Falle hingegen ist überdies ein schwarzer Körper, also reale absorbierende und emittierende Materie vorhanden, welche in zufallsgesetzlicher Art bald mit diesen, bald mit jenen Hohlraumeigenschwingungen in Wechselwirkung tritt und unter ihnen die für jederlei statistische Betrachtung erforderliche „elementare Unordnung“ schafft. Die Teilnahme realer, zufallsgesetzlich wirkender Materie an den Hohlraumvorgängen ist also jener Punkt, in welchem die Grundlagen der

[1]) H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig, Teubner, 1916, Note IX.

[2]) Zum Beispiel P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910.

[3]) L. S. Ornstein und F. Zernike, Versl. Akad. Amsterd. **28**, 280, 1919/20. Siehe auch meine Darstellung in Nr. 7b des Enzyklopädieartikels V, 28, Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie, Leipzig, Teubner, 1926. Ferner namentlich P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **34**, 362, 1925, wo aber trotz aller bewundernswerter Klarheit der springende Punkt mehr nebenher erwähnt wird (siehe auch unten, § 2). Hierzu und zu der erwähnten grundlegenden Untersuchung von Ornstein und Zernike vgl. man noch den Hinweis von Ehrenfest, ZS. f. Phys. **35**, 316, 1925.

beiden Schwankungsbetrachtungen voneinander abweichen. Nur die Mitwirkung realer Materie vermag den „lichtquantentheoretischen Schwankungsterm“ in (3) mitzuliefern — die ideale Spiegelmaterie allein reicht hierzu nicht aus, da sich ihr Einfluß bloß auf „Ordnungswirkungen“ beschränkt.

Faßt man den Unterschied der beiden Schwankungsbetrachtungen in dieser Form, so ist unmittelbar klar, warum eine quantenmechanische Behandlung der Hohlraumschwingungen ohne Mitwirkung realer Materie zu dem „klassisch-quantentheoretischen“ Ergebnis (3) bei Mitwirkung realer Materie führen muß. Die Hypothese der Anwendbarkeit quantenmechanischer Hohlraumschwingungen bedeutet nämlich, daß jede solche Schwingung autonom wie ein materielles Atom funktioniert und zu spontanen Energieabgaben („spontaner Ausstrahlung“) fähig ist, ohne daß dabei die Teilnahme realer Materie überhaupt in Betracht gezogen werden muß. Die quantenmechanische Betrachtung bringt also ganz von selbst gerade jenen Punkt zu den Grundlagen der Lorentzschen Rechnungen hinzu, welcher nach dem Obigen ausschließlich in der Mitwirkung realer Materie gelegen sein sollte. Eine derartige Hypothese — an sich denkbar — ist aber unannehmbar, wenn man sie vom Standpunkt des höchst begrüßenswerten Programms der Heisenbergschen Quantenmechanik aus zu deuten versucht. Denn sie besagt nichts weniger als die Existenz von Strahlungsvorgängen, welche ohne Mitwirkung realer, emittierender und absorbierender Materie zustandekommen sollten; solche Vorgänge aber sind prinzipiell unbeobachtbar.

§ 2. Die vorstehenden Betrachtungen, welche sich der Einfachheit halber auf einen Spiegelhohlraum vom Volumen Eins bezogen, lassen erkennen, daß die Frage nach der Anwendbarkeit der Quantenmechanik auf Hohlraumschwingungen gar nicht unmittelbar mit jener anderen zusammenhängt, in welcher Art die Strahlungsschwankungen vom Hohlraumvolumen abhängen — ein Punkt, dem Born, Heisenberg und Jordan im Anschluß an Ehrenfest[1]) entscheidende Bedeutung zuschreiben. Wenn

$$\overline{E} = \varrho(\nu, T) \, . \, V \tag{4}$$

den mittleren Energieinhalt der im Volumen $V$ enthaltenen schwarzen Strahlung bedeutet, so geht aus (2) hervor, daß bei Anwesenheit realer Materie

$$\overline{(E-\overline{E})^2} = h\nu \, . \, \overline{E} + \frac{c^3}{2\pi\nu^2} \cdot \frac{\overline{E}^2}{V} \tag{5}$$

[1]) P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **34**, 362, 1925.

ist. Für ein von realer Materie vollständig entblößtes Teilvolumen $v$ dieses Hohlraums mit dem mittleren Energieinhalt $\bar{e}$ findet Ehrenfest

$$\overline{(e-\bar{e})^2} = h\nu \cdot \frac{v}{V} \cdot \bar{e} + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \cdot \frac{\bar{e}^2}{v} \tag{6}$$

und bemerkt, daß dieser Schwankungsausdruck für lim $v/V \rightarrow 0$ in die „Interferenzschwankungen" von $v$ übergeht, wie es wegen der Abwesenheit realer Materie in $v$ nach dem Vorangehenden auch ganz verständlich ist. Unter der Vorraussetzung, daß die Strahlungsentropien von $V - v$ und $v$ und ebenso die Schwankungen in diesen Raumgebieten als voneinander unabhängig behandelt werden können, fand Einstein seinerzeit den Ausdruck

$$\overline{(e-\bar{e})^2} = h\nu \,.\, \bar{e} + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \cdot \frac{\bar{e}^2}{v}, \tag{7}$$

dessen „lichtquantentheoretischer Schwankungsterm" von $V$ unabhängig ist, so daß die Beziehung (7) für lim $v/V \rightarrow 0$ bestehen bleiben sollte. Wie steht es nun mit diesem Widerspruch? Aus den Betrachtungen von § 1 folgt, daß (7) formal „unrichtig" sein muß, und in der Tat ist leicht zu zeigen, daß die Einsteinsche Voraussetzung erst bei Einführung eines Planckschen Kohlestäubchens in $v$ zutrifft, wobei dann (7) dem zu (5) analogen Ausdruck für die Schwankungen eines Materie enthaltenden Hohlraumvolumens entspricht.

Ehrenfest stellt nun die Frage, welche von den Hypothesen, die der Ableitung von (6) bzw. (7) für den materiefreien Hohlraumteil $v$ zugrunde liegen, der Wirklichkeit besser angepaßt sind und meint, die Entscheidung zugunsten der Einsteinschen Grundlagen von (7) als die weitgehend wahrscheinlichere bezeichnen zu können. Stellt man sich — wie in § 1 gemäß der Heisenbergschen Quantenmechanik — auf den Standpunkt ausschließlicher Anerkennung von prinzipiell beobachtbaren physikalischen Größen und Vorgängen, so scheint es jedoch, daß man von einer derartigen Vermutung, wie von der ganzen Fragestellung überhaupt, absehen muß. Was die letztere anbetrifft, so ist zunächst ersichtlich, daß Energieschwankungen in materiefreien Raumgebieten als prinzipiell unbeobachtbar zu gelten haben, so daß experimentell zwischen (6) und (7) nicht entschieden werden kann. Wollte man ihr [wegen der diesbezüglichen klassisch-elektrodynamischen Folgerungen, welche teilweise auch der Ableitung von (6) zugrunde liegen] dennoch wenigstens „gefühlsmäßig" einen bestimmten Sinn zuschreiben, so wäre darauf hinzuweisen, daß die Einsteinschen Voraussetzungen von (7) allgemein auf

die Existenz eines zufallsgesetzlich wirkenden Mechanismus zurückgeführt werden können, der die raumzeitliche „elementare Unordnung“ innerhalb von $v$ hervorbringt; wenn dieser Mechanismus nach Annahme in den Elementarprozessen der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie nicht gesucht werden darf, so ist er prinzipiell unbeobachtbar und als solcher uninteressant, was gegen die „Richtigkeit“ von (7) spricht. — Jedenfalls ist wiederum klar, daß die quantenmechanische Behandlung der Hohlraumschwingungen der versteckten Einführung eines derartigen Mechanismus gleichkommen würde, so daß das von Born, Heisenberg und Jordan angegebene Resultat — Ableitung von (7) — ohne jede Rechnung einzusehen ist; die in § 1 geäußerte Bewertung einer derartigen Anwendung des quantenmechanischen Rechenschemas erscheint demnach auch hier unausweichlich.

§ 3. Der im vorstehenden besonders betonte Umstand, daß man sich in jedem Falle statistischer Betrachtungen dessen eigens vergewissern muß, ob die für die „elementare Unordnung“ unter den statistischen Teilsystemen erforderlichen zufallsgesetzlichen Elementarprozesse auch tatsächlich realisiert sind, ist vom Standpunkt jeder unmittelbaren modellgemäßen Anwendung der Statistik aus natürlich selbstverständlich. Wenn er im Falle der Strahlungsfragen gelegentlich keine besondere Beachtung mehr gefunden hat, so mag daran nicht unbeteiligt sein, daß, namentlich in der „Wärmestrahlung“ von Planck, eine mehr und mehr formale Statistik bevorzugt wird, welche die folgerichtige, aber weitläufigere Bestimmung statistischer Zeitmittelwerte über angebbare, realisierte Molekularvorgänge durch bestimmte Definitionen statistisch-thermodynamischer Zustandsgrößen zu ersetzen strebt — Definitionen, die schließlich keine unmittelbare Beziehung mehr zu den Molekularvorgängen erkennen lassen [1]). Auch diese formale Statistik ist naturgemäß öfters genötigt, zwischen realisierbaren und nichtrealisierbaren Molekularvorgängen sorgfältigst zu unterscheiden, wie an dem Trivialfall der statistischen Theorie chemischer Gleichgewichte unmittelbar deutlich wird [2]). In manchen neueren statistischen Untersuchungen zur Strahlungstheorie hingegen ist die Frage nach den realisierbaren Elementarprozessen aber gänzlich unberücksichtigt geblieben. Dies gilt insbesondere von Boses bekannter erster Arbeit, welche eine rein lichtquantentheoretische Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes auf neuer statistischer

[1]) Siehe etwa die neue statistische Entropiedefinition von M. Planck, ZS. f. Phys. **35**, 155, 1925.

[2]) Vgl. hierzu vor allem W. Schottky, Ann. d. Phys. **68**, 481, 1922.

Grundlage zu geben versucht [1]). Hier werden Lichtquanten über Phasenraumzellen verteilt und Zustandswahrscheinlichkeiten berechnet — alles ohne Rücksicht auf die tatsächlichen Strahlungsprozesse. Daß das Endergebnis trotzdem mit der Erfahrung übereinstimmt, ist wegen des erdrückenden Überwiegens der „wahrscheinlichsten" Zustandsverteilung über alle sonstigen Verteilungen wohlverständlich; da dieses Überwiegen zur Folge hat, daß die „Übergangswahrscheinlichkeiten" aller Elementarprozesse für das thermodynamische Gleichgewicht belanglos werden, kann man zur Herstellung der erforderlichen „elementaren Unordnung" formal beliebige geeignete Elementarprozesse zulassen, gleichgültig, ob sie realisiert und prinzipiell beobachtbar sind oder nicht. Dieser Umstand ist es natürlich, welcher eine weitgehende praktische Bevorzugung der „formalen" Statistik vollauf rechtfertigt. Die letztere scheint jedoch zu versagen, sobald es sich um die Deutung statistischer Erscheinungen handelt, für welche die prinzipiell beobachtbaren Elementarprozesse maßgebend sind, wie bei den Energieschwankungen. In der Tat hat es den Anschein, als ob die in § 8 gegebene Deutung der quantentheoretisch bisher unverstanden gebliebenen „Interferenzschwankungen" nur unter Berufung auf die prinzipiell beobachtbaren Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie aufgefunden werden kann.

§ 4. Im folgenden soll zunächst — durchwegs auf Grund bekannter Rechnungsergebnisse — versucht werden, den Gedankengang einer quantenstatistischen Behandlung der Hohlraumstrahlung zu skizzieren, welche bloß Ansätze über prinzipiell beobachtbare Elementarvorgänge zuläßt. Da als einzige Prozesse dieser Art die Wechselwirkungen zwischen Materie und Strahlung in Betracht kommen, wird demnach der Standpunkt vertreten, daß zwischen der Strahlung und einem beliebigen materiellen warmen Körper in statistischer Hinsicht eine grundsätzliche Verschiedenheit besteht. Während die statistischen Teilsysteme der materiellen Körper (Atome, Moleküle, Festkörpereigenschwingungen usw.) durch ihnen eigentümliche Elementarvorgänge (Zusammenstöße usw.) miteinander in Energie- und Impulsaustausch treten können, soll dies für die noch anzugebenden „Teilsysteme der Hohlraumstrahlung" unmöglich sein. Indem gefordert wird, daß der Energie- und Impulsaustausch zwischen den „Strahlungsteilsystemen" bloß durch Vermittlung materieller Atomsysteme zustande kommt, wird dem Strahlungsfeld gegenüber der Materie hier eine ähnlich unselbständige Rolle zugeschrieben, wie sie

[1]) S. N. Bose, ZS. f. Phys. 26, 178, 1924.

beispielsweise die Lorentz-Ritzsche Deutung der klassischen Elektrodynamik verlangt.

Aus der experimentellen Erfahrung an materiellen Körpern muß gefolgert werden, daß der Elementarprozeß der Emission und Absorption gerichtet (Comptoneffekt) und durch Polarisation (lichtelektrische Elektronenemission usw.) gekennzeichnet ist, ferner daß der dabei auftretende Energie- und Linearimpuls-Umsatz durch die universellen Beträge $h\nu$ bzw. $h\nu/c$ gemessen wird. Die Mannigfaltigkeit der im Volumen $V$ voneinander unterscheidbaren Strahlrichtungen[1]) kann dann in Übereinstimmung mit der klassisch-elektrodynamischen Anzahl der „Hohlraumeigenschwingungen" oder der v. Laueschen „Strahlenbündel" des infinitesimalen Frequenzbereiches $d\nu$ in $V$ auch auf quantenstatistischem Wege zu

$$\frac{4\pi\nu^2 . d\nu}{c^3} . V \tag{8}$$

erhalten werden, so daß man für das Verteilungsgesetz aller unterscheidbaren linear polarisierten „Quantenbündel" in $V$

$$N(\nu) . d\nu = \frac{8\pi\nu^2 . d\nu}{c^3} . V \tag{9}$$

bekommt.

Hierzu ist nämlich bloß erforderlich, zu verlangen, daß jedes materielle Atomsystem beim Elementarprozeß der Absorption oder Emission eine im quantenstatistischen Sinne prinzipiell erkennbare Veränderung erfährt! Diese Veränderung muß offenbar in einem Wechsel seiner quantenstatistischen Phasenraumzelle bestehen[2]), deren Größenbestimmung $h^s$ im Wege der statistisch-thermodynamischen Eigenschaften einer Vielzahl solcher Atomsysteme als grundsätzlich ermittelbar gelten darf, da es sich ja hier um einen materiellen Körper handelt. Soweit man — näherungsweise — Translation und „innere" Bewegung (einschließlich etwaiger Rotation) der betrachteten Atomsysteme auch bezüglich der Strahlungsprozesse als voneinander unabhängig ansehen darf, ist bereits ohne jede genauere Rechnung zu überblicken, wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn man

---

[1]) Siehe etwa W. Gerlach und A. Landé, ZS. f. Phys. **36**, 169, 1926.

[2]) Im Gegensatz zur klassischen Theorie bedeutet das „Auftreffen" eines Lichtstrahls auf ein Atom demnach keine unmittelbare raumzeitliche Koinzidenz, sondern bloß einen raumzeitlich „koinzidenten", phasenräumlichen Übergangsprozeß des Atoms und des „Strahlungsteilsystems" — ein Unterschied, der für ein quantenmäßiges Verständnis der Interferenzerscheinungen nicht ohne Belang sein dürfte.

die Phasenraumzelle $h^s$ in ihre jetzt unabhängig voneinander veränderlichen „Projektionen“: $h^3$ für die Schwerpunktsbewegung und $h^{s-3}$ für die „innere“ Bewegung des Atomsystems zerspaltet. Die vom elementaren Strahlungsprozeß bewirkte Änderung der Zelle für die „innere“ Bewegung liefert dann offenbar das Ausmaß des elementaren Energieumsatzes $h\nu$ (oder ist durch ihn bestimmt, falls man $h\nu$ als vorgegeben betrachtet), die gleichzeitige Änderung der Translationszelle hingegen den Linearimpulsumsatz von der vorgegebenen Größe $h\nu/c$ in Abhängigkeit von seiner gesuchten Richtung, der Strahlrichtung! Die Gesamtzahl der voneinander unterscheidbaren Strahlrichtungen in $V$ hängt demnach außer von $V$ bloß von $\nu$ und von der universellen Größe $h^3$ der Translationsphasenraumzellen ab. Man bekommt sie, wenn man fragt, wie viele verschiedene Lagen ein Impulsvektor von der Länge $h\nu/c$ im Phasenraum der Molekültranslation annehmen kann, wenn die Zellengröße $h^3$ und das zur Verfügung stehende dreidimensionale Volumen $V$ beträgt. Diese Aufgabe hat Bose [1]) gelöst und hierfür den Ausdruck (8) gefunden; da Bose eine Lichtquantenstatistik geben will, muß er den sechsdimensionalen Phasenraum und die Zellengröße $h^3$ allerdings den „Lichtquanten“ zuschreiben, was aber für die Rechnung belanglos ist. Aus der vorstehenden Behandlung des Problems erkennt man sofort, wieso es bei Bose allein auf den Linearimpuls der „Lichtquanten“ ankommt und nicht auch auf ihren Energieinhalt. Die Einführung des Polarisationsfaktors 2 in (9) gegenüber (8) ist hier ebenso phänomenologisch gerechtfertigt, wie die Benutzung der beim elementaren Strahlungsprozeß auftretenden Größen $h\nu$, $h\nu/c$, während seine Einführung bei Bose völlig aus dem Rahmen der übrigen Betrachtungen hinausfällt [2]).

Nachdem das Verteilungsgesetz (9) der prinzipiell voneinander unterscheidbaren Strahlrichtungen elementaren Polarisationscharakters jetzt als bewiesen gelten kann, hat es nach den zugelassenen Grundlagen keine Schwierigkeit, einzusehen, daß als „prinzipiell beobachtbare Teilsysteme der Strahlung“ hier bloß die einzelnen derartigen Strahlrichtungen oder „Quantenbündel“ in Betracht kommen können. Aus den

---

[1]) l. c.

[2]) Übrigens spricht mancherlei dafür, daß man den Polarisationsfaktor 2 konsequent auf den bei den Elementarprozessen jeweils auftretenden Drehimpulsumsatz zwischen Atom und Strahlung zurückzuführen hätte, wodurch seine Einführung mit jener der Strahlfrequenz und der Strahlrichtung volle Gleichberechtigung erlangen würde.

empirischen Gesetzen ihrer Wechselwirkung mit Atomsystemen folgt überdies, daß der auf jede solche Richtung entfallende und für diese Wechselwirkung verfügbare „Strahlungsenergie"betrag entweder Null oder ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ ist, ferner daß die „Gewichte" (a priori-Häufigkeiten) dieser Energiestufen einander gleich sein müssen. Wenn man sich stets dessen bewußt bleibt, daß der Energie**austausch** zwischen den „Strahlungsteilsystemen" nur durch materielle Atomsysteme bewirkt wird, kann von einer weiteren expliziten Berücksichtigung der Materie abgesehen werden. Die Strahlung erscheint von jetzt ab **formal** als abgeschlossener warmer Körper, dessen statistisch-thermodynamische Eigenschaften wie die eines beliebigen materiellen Systems, z. B. eines Gases, ermittelt werden können. In beiden Fällen hat man es mit einer Vielheit „gleichbeschaffener" Teilsysteme zu tun, welche einer diskreten, abzählbar unendlichen Folge von Energie- und Gewichtsstufen fähig sind; beim (ruhenden) Gasmolekül sind es die Quantenenergien und -gewichte der stationären Zustände seiner „inneren" Bewegung, beim „Strahlungsteilsystem" die Wertefolgen

$$E_n = n \,.\, h\nu, \quad G_n = g = \text{const} \quad (n = 0, 1, 2 \ldots). \tag{10}$$

Ob man das Strahlungsteilsystem nun als „Hohlraumeigenschwingung", „Planckschen Strahlungsoszillator", „v. Lauesches Strahlenbündel" „Quantenbündel" oder „Lichtmolekül" interpretieren oder bezeichnen will, ist sachlich naturgemäß völlig belanglos. In jedem Falle sind für die **zeitgemittelte** Verteilung eines „sehr großen" mittleren Energiebetrages $\bar{E}_\nu \,.\, d\nu$ an Strahlungsenergie über die Anzahl (9) der Strahlungsteilsysteme bloß die Stufenwerte (10) maßgebend. Nach den Methoden der **gewöhnlichen** Statistik ergibt sich dann für den **Zeitmittelwert** $\varepsilon(\nu, T)$ der auf **ein** Strahlungsteilsystem entfallenden Strahlungsenergie

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \tag{11}$$

und für die gesamte Strahlung in $V$

$$\bar{E}_\nu \,.\, d\nu = N(\nu) \,.\, \varepsilon(\nu, T) \,.\, d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot V \cdot d\nu, \tag{12}$$

was wegen (4) mit dem experimentell bewährten Ausdruck (1) des **Planck**schen Strahlungsgesetzes übereinstimmt.

§ 5. Aus der vorstehenden Ableitung des **Planck**schen Strahlungsgesetzes ergibt sich, daß die Bosesche Statistik vom Standpunkt alleiniger Bewertung prinzipiell beobachtbarer Elementarvorgänge aus

gewissermaßen nur mehr eine bedingte Daseinsberechtigung besitzt[1]). Dies ist ganz natürlich, da Gleiches ja auch schon für den „extremen“ Lichtquantenbegriff gilt, von welchem sie ihren Ausgang nimmt. Indem die mit Recht gerühmte Bosesche Bestimmung von (8) nunmehr ihres anscheinend exklusiv lichtquantentheoretischen Charakters entkleidet ist, fällt aber auch die daraufhin nahegelegene Forderung weg, das Strahlungsgesetz gleichfalls unter Zugrundelegung der Lichtquantenvorstellung statistisch abzuleiten. Man kann daher keineswegs mehr behaupten[2]), daß die gewöhnliche Statistik in ihrer Anwendung auf das Strahlungsproblem versagt, wenn letzteres als eine prinzipiell auf nichtwellentheoretischem Wege zu lösende Fragestellung aufgefaßt wird. Vielmehr steht nach wie vor bloß fest, daß einzelne Lichtquanten nicht die geeigneten Strahlungsteilsysteme für eine Anwendung der gewöhnlichen Statistik darstellen — ein Ergebnis, das Ehrenfest bekanntlich schon vor fünfzehn Jahren sichergestellt hat. Wie man sieht, liegt es aber durchaus nicht immer auf der Hand, welches die „richtigen“ Teilsysteme eines statistischen Gebildes sind. Das in § 4 angewendete Kriterium der prinzipiellen Beobachtbarkeit ihrer Einzelwirkungen ist dem Sonderfall des Strahlungsproblems besonders günstig angepaßt, besitzt aber naturgemäß keine weitergehende Tragweite wie der gewöhnlich stillschweigend verwendete Grundsatz, daß die „richtigen“ Teilsysteme voneinander „statistisch unabhängig“ sein müssen.

Neben einer geänderten Beurteilung der Boseschen Statistik ergeben die Betrachtungen des vorigen Paragraphen noch eine zweite Folgerung von allgemeinerem Interesse. Für die Ableitung von (8) war wesentlich, daß der Phasenraum der Molekültranslation aus Quantenzellen von der universellen Größe $h^3$ besteht, daß also auch die Molekültranslation prinzipiell Quantengesetzen zu unterwerfen ist. Diese Annahme, für welche die Entartungstheorien sowie die Quantenlehre der chemischen Konstanten einstweilen wohl noch keine entscheidenden Belege geliefert haben, scheint damit endgültig als eine unausweichliche Notwendigkeit anerkannt werden zu müssen. Nähere Angaben zur Quantentheorie der Molekültranslation können den Betrachtungen von § 4 jedoch nicht entnommen werden. — Mit dem Fortfall des erwähnten Argumentes zugunsten einer Bevorzugung der lichtquantentheoretischen Ableitung des Strahlungs-

[1]) Der Verfasser hofft auf diesen Punkt im Anschluß an die paarweise Koppelung der elementaren Absorptions- und Emissionsprozesse noch gelegentlich zurückkommen zu können.

[2]) W. Heitler, ZS. f. Phys. 36, 101, 1926.

gesetzes von Bose wird übrigens auch die von Einstein vorgenommene Übertragung der Boseschen Statistik auf die Theorie der Gasentartung in ihrer ursprünglichen Begründung beinträchtigt. Nur wenn es durch Auffindung neuer (vom Einzelmolekül verschiedener) „Teilsysteme“ der Molekültranslation gelingen sollte, die Einsteinsche Entartungstheorie auch mittels der gewöhnlichen statistischen Methoden zu begründen, könnte erwartet werden, daß ihr aus der oben gefolgerten, geänderten Bewertung der Boseschen Statistik keinerlei Schwierigkeit erwächst[1]).

§ 6. Aus den in § 3 in Erinnerung gebrachten allgemeinen statistischen Gründen war es nach Feststellung der „Strahlungsteilsysteme“ für die Ableitung des Planckschen Strahlungsgesetzes formal nicht mehr erforderlich, auf die Elementarprozesse der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie und deren „Übergangswahrscheinlichkeiten“ näher einzugehen. In seiner bekannten Arbeit über das Wärmegleichgewicht zwischen Strahlung und Quantenatomen hingegen hat Einstein auf axiomatischem Wege gewisse Übergangswahrscheinlichkeiten für diese Prozesse eingeführt und daraus das Plancksche Strahlungsgesetz abgeleitet[2]). Wenn man, wie im folgenden, versuchen will, zu einer Begründung dieser Ansätze zu gelangen, ist man natürlich (wegen der eingangs genannten statistischen Ursachen) genötigt, das von Einstein ursprünglich verfolgte Ziel einer derartigen Ableitung von (1) aufzugeben. Aus dem Umstand, daß die Strahlungsdichte — also eine an sich statistische Größe — in die Einsteinschen Ansätze explizite eingeht, ist ja auch unmittelbar ersichtlich, daß die letzteren bloß zeitgemittelte Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten von konkreten Elementarprozessen darstellen können, so daß zu ihrer Begründung die Gesetze des statistischen Wärmegleichgewichtes im Strahlungsfelde bereits vorausgesetzt werden müssen. Der erwähnte Mittelwertcharakter der Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten ist bereits verschiedentlich zum Anlaß einer teilweisen

[1]) Aus der jüngst von E. Schrödinger, Phys. ZS. **27**, 95, 1926, gegebenen Ableitung der Einsteinschen Gastheorie mittels der gewöhnlichen Statistik kann wohl geschlossen werden, daß das obige Bedenken gegenstandslos ist, um so mehr, wenn man die einheitliche Grundlage in Rücksicht zieht, welche die Schrödingersche Begründung mit den weittragenden, die Atomstruktur betreffenden neuen Methoden gemeinsam hat, welche von Schrödinger seither aufgefunden worden sind und auch mit der Heisenbergschen Quantenmechanik zahlreiche Berührungspunkte besitzen. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 1926. (Zusatz bei der Korrektur.)

[2]) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 318, 1916; Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

Reduktion der Einsteinschen Axiome genommen worden[1]), doch war ein Zurückgehen auf die prinzipiell beobachtbaren konkreten Einzelprozesse, wie es im folgenden angestrebt wird, bisher noch ausständig. Wie sich herausstellt, werden die grundlegenden Unterscheidungen Einsteins zwischen „positiver" und „negativer Einstrahlung" einerseits, „spontaner Ausstrahlung" andererseits dabei im Sinne prinzipiell beobachtbarer und unterscheidbarer Elementarvorgänge unmittelbar anschaulich; die neuerdings mehrfach geäußerte Ansicht, daß die Trennung von „negativer Einstrahlung" und „spontaner Ausstrahlung" entbehrlich sei, wird in dem genannten Sinne also hinfällig.

Wir betrachten ein beliebiges materielles Gebilde mit den beiden diskreten strahlungsfähigen Zuständen I und II, deren Energiedifferenz durch

$$E_{\mathrm{II}} - E_{\mathrm{I}} = h\nu, \tag{13}$$

die bei den Übergängen I $\rightleftarrows$ II auftretende Strahlungsfrequenz $\nu$ erfahrungsgemäß festgelegt. Wenn das Gewichtsverhältnis der beiden Zustände mit $G_{\mathrm{I}}/G_{\mathrm{II}}$ bezeichnet wird, so folgt aus der gewöhnlichen Statistik, daß das Verhältnis $t_{\mathrm{I}}/t_{\mathrm{II}}$ der mittleren Aufenthaltsdauern pro Zeiteinheit für das materielle Gebilde in den beiden Zuständen bei Wärmegleichgewicht durch

$$\frac{t_{\mathrm{I}}}{t_{\mathrm{II}}} = \frac{G_{\mathrm{I}}}{G_{\mathrm{II}}} \cdot e^{\frac{E_{\mathrm{II}} - E_{\mathrm{I}}}{kT}} = \frac{G_{\mathrm{I}}}{G_{\mathrm{II}}} \cdot e^{\frac{h\nu}{kT}} \tag{14}$$

bestimmt ist. Da der Elementarprozeß der Wechselwirkung zwischen dem Gebilde und der Strahlung nach den Forderungen von § 4 in der Abgabe oder Aufnahme des Energiebetrages (13) durch ein bestimmtes „Strahlungsteilsystem" von der Frequenz $\nu$ besteht, betrachten wir nun auch die mittleren „Aufenthalts"dauern pro Zeiteinheit, $t_0, t_1, t_2 \ldots t_n \ldots$ des „Strahlungsteilsystems" „in" seinen verschiedenen Energiestufen (10); die gewöhnliche Statistik liefert hierfür bei Wärmegleichgewicht auf

[1]) L. S. Ornstein und F. Zernike, Versl. Akad. Amsterd. **28**, 280, 1919/20; A. Landé, ZS. f. Phys. **33**, 571, 1925 (Nachschrift); W. Heitler, ebenda **34**, 526, 1925. Die Möglichkeit einer vollständigen Zurückführung der Einsteinschen Ansätze auf die Einzelvorgänge findet sich übrigens — im Anschluß an die Betrachtungen von Ornstein und Zernike — bereits in meinem Enzyklopädieartikel (l. c.), S. 970, Anm. 216 angegeben. Die weiter unten im Text gegebenen Ausführungen darüber folgen in einigen Punkten meiner Darstellung im Handbuch der Physik, herausgegeben von H. Geiger und K. Scheel, Bd. IX, Kapitel 3 (Statistische und molekulare Theorie der Wärme), Ziff. 70. (Im Erscheinen.)

demselben Wege, welcher das Plancksche Strahlungsgesetz (1) ergibt, nach (10)

$$t_0 : t_1 : t_2 : \cdots : t_n : \cdots = 1 : e^{-\frac{h\nu}{kT}} : e^{-2\frac{h\nu}{kT}} : \cdots : e^{-\frac{nh\nu}{kT}} : \cdots \qquad (15)$$

Bezeichnet man die notwendig temperaturunabhängigen „Übergangswahrscheinlichkeiten“ für einen während der Zeitstrecke $dt$ stattfindenden elementaren Energieumsatz (13) zwischen dem materiellen Gebilde und dem „Strahlungsteilsystem“ in seinen Energiestufen $n - 1$ und $n$ mit

$$C_{\mathrm{II},\, n-1}^{\mathrm{I},\, n}(\nu) \,.\, dt \text{ für } n - 1 \longrightarrow n \text{ und zugleich II} \longrightarrow \text{I}, \qquad (16\text{a})$$

sowie mit

$$C_{\mathrm{I},\, n}^{\mathrm{II},\, n-1}(\nu) \,.\, dt \text{ für } n \longrightarrow n - 1 \text{ und zugleich I} \longrightarrow \text{II}, \qquad (16\text{b})$$

so lautet die Bedingung dafür, daß die vom materiellen Gebilde auf das „Strahlungsteilsystem“ pro Zeiteinheit übergegangene Energiemenge gleich der in der entgegengesetzten Richtung übermittelten Energiemenge ist,

$$t_{\mathrm{I}} \,.\, h\nu \,.\, \frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty} C_{\mathrm{I},\, n}^{\mathrm{II},\, n-1}(\nu) \,.\, e^{n h\nu/kT}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-n h\nu/kT}}$$

$$= t_{\mathrm{II}} \,.\, h\nu \,.\, \frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty} C_{\mathrm{II},\, n-1}^{\mathrm{I},\, n}(\nu) \,.\, e^{-(n-1) h\nu/kT}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-n h\nu/kT}} \,. \qquad (17)$$

Aus (14) folgt zunächst allgemein

$$\frac{C_{\mathrm{I},\, n}^{\mathrm{II},\, n-1}(\nu)}{G_{\mathrm{II}}} = \frac{C_{\mathrm{II},\, n-1}^{\mathrm{I},\, n}(\nu)}{G_{\mathrm{I}}} \quad (1 = 1, 2 \cdots \infty), \qquad (18)$$

so daß jedes Paar zueinander inverser Arten von Elementarprozessen auch unabhängig von den übrigen Elementarprozessen keine Störung des statistischen Gleichgewichtszustandes herbeiführen kann. Dieses mit Rücksicht auf (13) anscheinend ganz triviale Ergebnis bedeutet nichtsdestoweniger den Ursprung der Notwendigkeit zur Einführung der „spontanen Ausstrahlungsprozesse“ Einsteins. Wenn das materielle Gebilde genötigt werden könnte, für immerwährende Zeiten mit dem gleichen „Strahlungsteilsystem“ in Energieaustausch zu bleiben, so würde es verhalten sein, stets bloß in der gleichen Richtung zu emittieren und zu absorbieren; wenn überdies bewirkt werden könnte — z. B. im Spiegelhohlraum der üblichen Beschaffenheit —, daß das Strahlungsteilsystem, außerhalb seiner Wechselwirkungen mit dem materiellen Gebilde, seinen

Energiebesitz dauernd zu bewahren vermag, so würde das Teilsystem zwischen zwei bestimmten, aufeinanderfolgenden Energiestufen der Reihe (10) fortwährend hin und her pendeln müssen und ein Energieaustausch verschiedener Strahlungsteilsysteme durch Vermittlung der Materie ausgeschlossen sein. Die Annahme dauernd gleicher Emissions- und Absorptionsrichtung widerspricht aber den beobachtbaren Eigenschaften realer Materie — abgesehen von ihrer annähernden Gültigkeit für makroskopische Spiegelflächen. (Wie man schon jetzt merkt, steht dieser Umstand in naher Beziehung zu dem in § 1 besprochenen Lorentzschen Schwankungsproblem und wird sich daher auch als nicht ganz beziehungslos zu dem gesuchten quantentheoretischen Verständnis der „Interferenzschwankungen", § 8, erweisen.) Wenn das materielle Gebilde nun aber seine tatsächliche, wenigstens grundsätzlich auch durch Beobachtung feststellbare zufallsgesetzliche Wechselwirkungsfunktion mit verschiedenen Strahlungsteilsystemen ausübt, so wird es immer wieder von neuem vorkommen müssen, daß es auf das vorhin betrachtete „Strahlungsteilsystem" auch solche elementare Energiebeträge (13) übertragen kann, welche es vorher von anderen „Strahlungsteilsystemen" (oder auch materiellen Gebilden) aufgenommen hat — oder anders ausgedrückt, daß es auch einer „spontanen Ausstrahlung" solcher Energiebeträge in das betrachtete „Strahlungsteilsystem" fähig sein muß. Die elementare „Übergangswahrscheinlichkeit" dieser Spontanprozesse II → I des materiellen Gebildes sei

$$G_{\mathrm{I}} \,.\, K(\nu) \,.\, dt, \tag{19}$$

wo $K(\nu)$ eine bloß vom materiellen Gebilde abhängige, wegen (18) auf die Gewichtseinheit von I bezogene „Körperfunktion" darstellt. Der Beitrag dieser Prozesse zu der von dem Gebilde in der Zeiteinheit an das betrachtete „Strahlungsteilsystem" abgegebenen, auf der rechten Seite von (17) stehenden Energiemenge ist offenbar

$$t_{\mathrm{II}} \,.\, h\nu \,.\, G_{\mathrm{I}} \,.\, K(\nu)\,; \tag{20}$$

wie man leicht einsieht, muß

$$K(\nu) = \frac{C_{\mathrm{II},0}^{\mathrm{I},0}(\nu)}{G_{\mathrm{I}}} \tag{21}$$

sein, so daß allgemein der Teilbetrag

$$t_{\mathrm{II}} \,.\, h\nu \,.\, G_{\mathrm{I}} K(\nu) \cdot \frac{e^{-(n-1)h\nu/kT}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-n\,.\,h\nu/kT}} \quad (n = 1, 2 \cdots \infty)$$

von (20) im Mittel zur Ausführung von Übergängen $n - 1 \rightarrow n$ an dem „Strahlungsteilsystem" aufgewendet wird. Bei Benutzung der in Anlehnung an (18) eingeführten Substitutionen

$$\left.\begin{aligned} C_{\mathrm{I},n}^{\mathrm{II},n-1}(\nu) &= G_{\mathrm{II}} \,.\, K(\nu) \,.\, D_n^{n-1}(\nu); \\ C_{\mathrm{II},n-1}^{\mathrm{I},n}(\nu) &= G_{\mathrm{I}} \,.\, K(\nu) \,.\, D_{n-1}^{n}(\nu) \quad (n = 1, 2 \cdots \infty) \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

hat man ersichtlich

$$D_0^1(\nu) = D_1^0(\nu) = 1; \; D_{n-1}^n(\nu) = D_n^{n-1}(\nu) \quad (n = 2, 3 \cdots \infty), \tag{23}$$

so daß die Energiebilanz (17) in der jetzt bereits identisch erfüllten Form geschrieben werden kann:

$$t_{\mathrm{I}} \,.\, h \,.\, G_{\mathrm{II}} \,.\, K(\nu) \frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty} D_n^{n-1}(\nu) \,.\, e^{-n h \nu / k T}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-n h \nu / k T}}$$

$$= t_{\mathrm{II}} \,.\, h\nu \,.\, G_{\mathrm{I}} \,.\, K(\nu) \cdot \left[1 + \frac{\sum\limits_{n=1}^{\infty} (D_n^{n+1}(\nu) - 1) \,.\, e^{-n h \nu / k T}}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} e^{-n h \nu / k T}}\right]. \tag{24}$$

Faßt man diejenigen Elementarprozesse, welche eine Energieabgabe an das materielle Gebilde bewirken, mit **Einstein** als „von der Strahlung erzwungene positive Einstrahlungsvorgänge" auf, so entnimmt man (24), daß im entgegengesetzten Sinne neben den „spontanen Ausstrahlungsprozessen" auch noch zu den „positiven" inverse „negative Einstrahlungsvorgänge" wirksam sind. Im Sinne der hier vertretenen Auffassung ist es nun prinzipiell möglich, das Ausmaß der Übergangskoeffizienten $D_n^{n-1}(\nu)$ und $D_n^{n+1}\nu) - 1$ für diese beiden Arten von Einstrahlungsvorgängen durch Beobachtung zu ermitteln. In Übereinstimmung mit der Erwägung, daß die Einstrahlungsprozesse $n \rightarrow n - 1$ und $n \rightarrow n + 1$ von der gleichen Energiestufe des Strahlungsteilsystems ausgehende, in bezug auf das materielle Gebilde aber zueinander *inverse* Elementarprozesse sind, so daß die damit verknüpften Elementarvorgänge im Translationsphasenraum des Gebildes (§ 4) übereinstimmende Übergangskoeffizienten voraussehen lassen, liefert die Erfahrung (klassische Elektrodynamik, Korrespondenzprinzip) *unabhängig von der besonderen Beschaffenheit des materiellen Gebildes*

$$D_n^{n-1}(\nu) = D_n^{n+1}(\nu) - 1^{1)} \quad (n = 1, 2 \cdots \infty). \tag{25}$$

[1]) Die lichtquantentheoretische Deutung dieses Ergebnisses ist mit Rücksicht auf (26) namentlich für die positiven Einstrahlungsprozesse besonders anschaulich.

Wegen (23) folgt hieraus allgemein

$$D_n^{n-1}(\nu) = D_{n-1}^n(\nu) = n \quad (n = 1, 2 \cdots \infty), \tag{26}$$

so daß die Energiebilanz bei Einführung des Ausdruckes (11) für den mittleren Energieinhalt $\varepsilon(\nu, T)$ des Strahlungsteilsystems in der universellen Form

$$t_{\mathrm{I}} \cdot G_{\mathrm{II}} \cdot K(\nu)\, \varepsilon(\nu, T) = t_{\mathrm{II}} \cdot G_{\mathrm{I}} \cdot K(\nu)\,[h\nu + \varepsilon(\nu, T)] \tag{27}$$

geschrieben werden kann, deren identische Erfüllung nach (11) und (14) wiederum unmittelbar ersichtlich ist[1]).

Aus (27) ist zu entnehmen, daß die zeitgemittelten „Übergangswahrscheinlichkeiten" der positiven und negativen Einstrahlungsprozesse des materiellen Gebildes, welche von einem einzigen Strahlungsteilsystem „erzwungen" werden, durch

$$b_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}(\nu) \cdot \varepsilon(\nu, T) \cdot dt = G_{\mathrm{II}} \cdot K(\nu)\, \frac{\varepsilon(\nu, T)}{h\nu} \cdot dt \quad (\mathrm{I} \rightarrow \mathrm{II}) \tag{28}$$

und

$$b_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) \cdot \varepsilon(\nu, T) \cdot dt = G_{\mathrm{I}} \cdot K(\nu)\, \frac{\varepsilon(\nu, T)}{h\nu} \cdot dt \quad (\mathrm{II} \rightarrow \mathrm{I}) \tag{29}$$

gegeben sind, während für die „spontanen Ausstrahlungsvorgänge" nach (19)

$$a_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) \cdot dt = G_{\mathrm{I}} \cdot K(\nu) \cdot dt \quad (\mathrm{II} \rightarrow \mathrm{I}) \tag{30}$$

gilt. Da für die makroskopische Beobachtung die Unterscheidung einzelner Strahlungsteilsysteme im allgemeinen (außer bei Interferenzerscheinungen) unausführbar und auch gar nicht erforderlich ist, wird man die Übergangswahrscheinlichkeiten für jede der drei Arten von elementaren Strahlungsprozessen in bezug auf ein beliebiges von den möglichen Strahlungsteilsystemen innerhalb eines Volumens $V$ bevorzugen; man erhält sie, indem man die drei Größen (28), (29) und (30) mit (9) multipliziert. Auf die Volumeneinheit sowie Einheitsspektralbreite be-

Sie lautet: je mehr Lichtquanten ein Strahl enthält, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Zeiteinheit ein materielles Gebilde „getroffen" wird und ihm ein Lichtquant entzieht. — Im Grunde genommen bedeutet (26) für die positiven Einstrahlungsvorgänge nichts anderes als das gewöhnliche exponentielle Absorptionsgesetz, so daß (25) auch aus diesem hätte hergeleitet werden können.

[1]) Diese Beziehung findet sich, abgesehen von der Berücksichtigung der Quantengewichte des materiellen Gebildes, schon bei Heitler, der aber die Form der einzelnen Glieder von (27) postuliert und aus (27) $\varepsilon(\nu, T)$ bestimmt, wogegen im vorstehenden gerade die Begründung dieser Ausdrücke das Ziel der Untersuchung gebildet hat.

zogen, gibt das bei Einführung der Strahlungsdichte $\varrho(\nu, T)$ nach dem Planckschen Strahlungsgesetz (1)

$$B_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}(\nu) \cdot \varrho(\nu, T) \cdot dt = G_{\mathrm{II}} \cdot K(\nu) \frac{\varrho(\nu, T)}{h\nu} \cdot dt \quad (\mathrm{I} \rightarrow \mathrm{II}), \tag{28 A}$$

$$B_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) \cdot \varrho(\nu, T) \cdot dt = G_{\mathrm{I}} \cdot K(\nu) \frac{\varrho(\nu, T)}{h\nu} \cdot dt \quad (\mathrm{II} \rightarrow \mathrm{I}) \tag{29 A}$$

und

$$A_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) \cdot dt = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot G_{\mathrm{I}} \cdot K(\nu) \cdot dt \quad (\mathrm{II} \rightarrow \mathrm{I}). \tag{30 A}$$

Wie man sieht, stimmt die Bauart dieser Ausdrücke mit den von Einstein postulierten Übergangswahrscheinlichkeiten der Strahlungsprozesse völlig überein; man überzeugt sich auch sofort, daß zwischen ihnen gerade jene Beziehungen gelten, welche Einstein für sie abgeleitet hat, nämlich

$$G_{\mathrm{I}} \cdot B_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}(\nu) = G_{\mathrm{II}} \cdot B_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu)\text{ [1]}$$

und

$$\frac{A_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu)}{B_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu)} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}.$$

§ 7. Die vorstehende Ableitung der Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten braucht über die Struktur des mit der Strahlung in Energie- und Impulsaustausch stehenden materiellen Gebildes keine Voraussetzungen einzuführen, welche über die in § 4 benutzten empirischen Grundlagen hinausgehen. Sie gilt daher für beliebige isolierte materielle Linienstrahler (Atome, Moleküle, Festkörper) ebenso wie für die zusammengesetzten kontinuierlichen Strahler (Atom $\rightleftarrows$ Atomion + freies Elektron, Antikathode + Bremselektron usw.). Da sie bloß auf ein einziges Strahlungsteilsystem Bezug nimmt, ist sie aber auch auf Wechselwirkungen des materiellen Gebildes mit frequenzverschiedenen Strahlungsteilsystemen anwendbar und liefert dann die bekannten Bedingungen für das Auftreten „normaler“ und „anomaler“ Zerstreuung der Strahlung [2], wo sie für den Spezialfall der (normalen) Compton-

[1] Aus dieser Gleichung, wie auch schon aus (18) ist zu entnehmen, daß die Intensität einer Spektrallinie in Emission wie in Absorption dem Gewichtsprodukt $G_{\mathrm{I}} \cdot G_{\mathrm{II}}$ der beiden strahlungsfähigen Quantenzustände des materiellen Gebildes proportional ist. Daraus geht hervor, daß im Sinne der hier vertretenen Form einer Quantentheorie der Strahlung eine auf diesen Umstand bezugnehmende „Entscheidung“ zwischen der gewöhnlichen und der Boseschen Statistik, wie sie W. Heitler, ZS. f. Phys. **36**, 101, 1926, herbeizuführen versucht hat, nicht möglich ist.

[2] A. Smekal, Naturwissenschaften **11**, 873, 1923; H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925; A. Smekal, ebenda **32**, 241, 1925; **34**, 81, 1925. Siehe auch meinen Enzyklopädieartikel (l. c.), Nr. 12, Gleichungen (120).

zerstreuung an freien Elektronen[1]) zuerst von **Pauli** auf ganz andersartigem Wege gegeben worden sind[2]). Wenn man die Grundlagen der vorstehenden Ableitung in Betracht zieht, wird man zugeben müssen, daß auch die **Compton**sche Entdeckung — entgegen weitverbreiteter Auffassung — bloß eine scheinbare Stütze zugunsten einer extremen Lichtquantenauffassung darstellt[3]). — An Stelle der „Körperfunktion" $K(\nu)$ der obigen, speziell auf normale Absorption und Emission zugeschnittenen Betrachtungen tritt beim Elementarprozeß der Zerstreuung eine von der Primär- und Streufrequenz abhängige Funktion $K'(\nu_1, \nu_2)$ auf, welche für $\lim \nu_1 = \nu_2$ in $[K(\nu)]^2$ übergeht; wegen der endlichen Zeitdauer des Streuprozesses liegt es aber nahe, zu vermuten, daß $K'(\nu_1, \nu_2)$ allgemein von der Form

$$K'(\nu_1, \nu_2) = K(\nu_1) \cdot K(\nu_2)$$

ist, da der Zusammenhang zwischen $\nu_1$ und $\nu_2$ durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz bestimmt zu sein scheint[4]).

§ 8. Mit der gegebenen Ableitung des **Planck**schen Strahlungsgesetzes (§ 4) und der **Einstein**schen elementaren Strahlungsprozesse samt ihren Übergangswahrscheinlichkeiten (§ 6) sind die elementaren statistischen Probleme der Hohlraumquantenstrahlung bis auf die Deutung der eingangs besprochenen Strahlungsschwankungen (§ 1 u. 2) erschöpft. Nach der dabei konsequent geübten alleinigen Zulassung „prinzipiell beobachtbarer" Elementarvorgänge ist klar, daß auch die Strahlungsschwankungen nur auf die elementaren Wechselwirkungsprozesse zwischen den Strahlungsteilsystemen und **materiellen Gebilden** zurückgeführt werden können; es muß daher möglich sein, die allgemeinen Schwankungsausdrücke (3) bzw. (5) für Hohlraumstrahlung, die sich in Energieaustausch mit realer Materie befindet, auf die Wirksamkeit dieser Elementarprozesse zurückzuführen.

---

[1]) Die tatsächliche Comptonstreuung entspricht hingegen einer „anomalen" Zerstreuung, da sie zugleich Ionisation des streuenden materiellen Gebildes bewirkt. Dieser Umstand scheint H. **Kallmann** und H. **Mark**, ZS. f. Phys. **36**, 120, 1926, entgangen zu sein, wenn sie S. 122/123 diesen **einheitlichen** Prozeß als ein **Nebeneinander** von Ionisation und Zerstreuung beschreiben. Die „unverschobene" Comptonlinie wird dagegen im wesentlichen bloß durch „normale" Zerstreuungsprozesse der molekularen Gebilde geliefert.

[2]) W. **Pauli**, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923; **22**, 261, 1924.

[3]) Siehe etwa A. **Smekal**, ZS. f. Phys. **32**, 241, 1925 oder Enzyklopädieartikel, Nr. 21.

[4]) Vgl. meinen Versuch, ZS. f. Phys. **34**, 81, 1925, in welchem eine derartige Annahme implizite enthalten ist.

Da die Änderung der Energiestufe eines beliebigen Strahlungsteilsystems nur durch Abgabe des Energiebetrages $h\nu$ an ein materielles Gebilde erfolgen kann, welches seinerseits diesen Betrag nach kürzerer oder längerer Zeit im allgemeinen an ein anderes Strahlungsteilsystem weitergibt, erfordert der Übergang des Energiebetrages $h\nu$ von einem Strahlungsteilsystem auf ein anderes notwendig die Aufeinanderfolge zweier Einsteinscher Elementarprozesse an dem materiellen Gebilde, eines Absorptions- und eines Emissionsprozesses. Wegen der zufallsgesetzlichen Funktion des materiellen Gebildes beträgt die Übergangswahrscheinlichkeit eines solchen Doppelprozesses, z. B. nach (28 A), (29 A) und (30 A), wenn man die mittlere Lebensdauer des Quantenzustandes II unterdrückt,

$$B_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}(\nu) \cdot \varrho(\nu, T) \cdot \left[A_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) + B_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) \cdot \varrho(\nu, T)\right] \cdot dt$$
$$= \left\{A_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) \cdot B_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}(\nu) \cdot \varrho(\nu, T) + B_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) \cdot B_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}(\nu) \cdot \left[\varrho(\nu, T)\right]^2\right\} \cdot dt. \quad (31)$$

Wie der Vergleich mit der Schwankungsformel (3) ergibt, ist dieser Ausdruck dem mittleren Energieschwankungsquadrat (3) proportional. Um das letztere selbst zu erhalten, bestimmen wir, auf die gemeinsame Gewichtseinheit der Quantenzustände I und II bezogen, die zeitgemittelte Anzahl jener Doppelprozesse, welche den Energiebetrag $h\nu$ aus einem beliebigen Strahlungsteilsystem auf ein ganz bestimmtes Strahlungsteilsystem hinüberschaffen, für jene mittlere Zeitdauer, während der ein einziger Spontanprozeß in das ausgezeichnete Strahlungsteilsystem erfolgen würde. Die in § 6 angegebenen Formeln für die Übergangswahrscheinlichkeiten liefern dann den vom benutzten materiellen Gebilde unabhängigen Ausdruck

$$\frac{B_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}(\nu) \cdot \varrho(\nu, T) \cdot \left[a_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) + b_{\mathrm{II}}^{\mathrm{I}}(\nu) \cdot \varepsilon(\nu, T)\right]}{G_{\mathrm{I}} \cdot G_{\mathrm{II}} \cdot [K(\nu)]^2}$$
$$= \frac{1}{(h\nu)^2} \cdot \left\{h\nu \cdot \varrho(\nu, T) + \frac{c^3}{8\pi\nu^2}\left[\varrho(\nu, T)\right]^2\right\}. \quad (32)$$

Wie man sieht, stimmt dies mit dem Energieschwankungsquadrat (3) vollkommen überein, wenn man die genannte mittlere Anzahl von Doppelprozessen mit dem Quadrat $(h\nu)^2$ der beim einzelnen Prozeß übertragenen Energiemenge multipliziert. Da das Schwankungsquadrat (3) wegen der universellen Gültigkeit des Planckschen Gesetzes für die thermische „Berührung" der Hohlraumstrahlung mit beliebiger realer Materie gilt, kann die Beziehung (32) zugleich auch als Bestätigung der universellen Gültigkeit der Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten für die elementaren Strahlungsprozesse angesehen werden.

Die Deutung der beiden Schwankungssummanden von (3) liegt nun unmittelbar auf der Hand. Der erste, „lichtquantentheoretische" Schwankungsterm rührt von den Spontanprozessen der Wechselwirkung mit der Materie her, die „Interferenzschwankungen" hingegen hängen ausschließlich von den „positiven" und „negativen" „Einstrahlungs"prozessen der beteiligten materiellen Gebilde ab. Man erkennt nun auch, warum die Lorentzsche Schwankungsrechnung an gequantelten „Hohlraumeigenschwingungen" (§ 1) bloß zu den „Interferenzschwankungen" geführt hat. Die Annahme unveränderlichen Energieinhaltes der Strahlungsteilsysteme im evakuierten Spiegelhohlraum ist offensichtlich geeignetem paarweisen Zusammenwirken der Strahlungsteilsysteme von einander entgegengesetzter Strahlrichtung äquivalent. Handelt es sich wie bei Lorentz um stehende Schwingungen, so muß jedes derartige Paar durch die Spiegelmaterie so miteinander gekoppelt sein, daß jedes Teilsystem seinem Partner entweder in zeitlich mittlerer periodischer Aufeinanderfolge oder gleichzeitig einen elementaren Energiebetrag $h\nu$ entnimmt und einen solchen zurückerstattet, wobei die beiden Teilsysteme entweder dauernd zwischen einem Paar benachbarter Energiestufen hin und her pendeln oder aber beide dieselbe Energiestufe unverändert beibehalten („Lichtquanten"-Paternosterwerk). (Eine Entscheidung darüber, welcher von diesen beiden Mechanismen als der „stabilere" anzusehen ist, braucht hier nicht getroffen zu werden.) Auf Grund der in § 6 gegebenen Deutung der Spontanprozesse überzeugt man sich leicht, daß hierbei bloß „positive" und „negative" Einstrahlungsvorgänge auftreten, so daß das Ausbleiben des „lichtquantentheoretischen" Schwankungstermes verständlich ist. Die Lorentzsche Spiegelmaterie verhält sich also quasi-klassisch; reale Spiegelmaterie hingegen müßte ab und zu auch Spontanprozesse bewirken und dadurch zum Mitauftreten des „lichtquantentheoretischen" Schwankungsterms Veranlassung geben[1]).

Wenn bei den vorstehenden Betrachtungen stillschweigend „echte" Absorptions- und Emissionsprozesse der realen und der Spiegelmaterie zugelassen wurden, wobei die mittleren Lebensdauern der angeregten Materiequantenzustände II unterdrückt werden mußten, so ist das sachlich

[1]) Wie man den Beziehungen (25) und (26) entnehmen kann, hängt das Zustandekommen merklich quasi-klassisch „stehender" Wellen bloß von der „Höhe" $n$ der Energiestufen der beiden miteinander gekoppelten gegenläufigen Strahlungsteilsysteme ab; wenn $n$ so groß ist, daß $n \sim n - 1$, werden die Spontanprozesse belanglos. Es ist zwar ziemlich selbstverständlich, aber vielleicht doch hervorhebenswert, daß die Größe der Strahlungsfrequenz bzw. der Wellenlänge für die Überlegung gleichgültig ist.



insofern dem Problem nicht vollständig angemessen, als zumindest der elementare Spiegelungsvorgang im allgemeinen jedenfalls als ein Zerstreuungsvorgang aufzufassen ist. Da Primär- und Streufrequenz nach der Quantentheorie prinzipiell verschieden sind, kann man an Stelle der klassischen Spiegelung bei der Untersuchung der Energieschwankungen monochromatischer Strahlung nur dann die quantentheoretischen Zerstreuungsprozesse einführen, wenn man sich auf die Zulassung solcher „normaler“ Streuprozesse beschränkt, für welche Primär- und Streufrequenz praktisch miteinander übereinstimmen und gleichzeitig auch jeder Anteil der zerstreuenden Materie an den vorkommenden Energieimpulsumsätzen vernachlässigt werden kann. Von den drei Typen verschiedener elementarer Streuprozesse verbleibt dann bloß jener, dessen Übergangswahrscheinlichkeiten für $\nu_1 \sim \nu_2$ von der allgemeinen Form (31) sind [die anderen lassen sich bei geeigneter Zusammenfassung im Sinne der Mitwirkung „echter“ monochromatischer Absorptions- und Emissionsprozesse von $\nu_1$ und $\nu_2$ deuten][1]), so daß man formal zu den obigen Betrachtungen zurückkommt. Die angegebene Deutung der beiden Schwankungsterme bleibt davon ebenfalls unberührt.

§ 9. Die vorstehenden, durchaus elementaren Betrachtungen sind dem Bedürfnis entsprungen, sich davon Rechenschaft abzulegen, daß ebenso wie die klassische Theorie der Strahlung (Lorentz-Ritzsche Auffassung der Maxwellschen Elektrodynamik) auch die Quantentheorie der Strahlung — wenigstens in ihrem bisher gesicherten Umfange, vorbehaltlich einer befriedigenden Darstellbarkeit der Interferenzerscheinungen — allein auf prinzipiell beobachtbare Veränderungen an materiellen Teilchen gegründet werden kann. Sie dürfte geeignet sein, die weitverbreitete, wie wir glauben, mißverständliche Voreingenommenheit zu zerstreuen, daß jede Strahlungstheorie, welche den Gebrauch wellentheoretischer Hilfsmittel ablehnt, deswegen schon unbedingt eine reine Lichtquantentheorie sein muß. Der Lichtquantenvorstellung kommt im Rahmen der quantentheoretischen Strahlungslehre zumindest teilweise eine ähnliche Bedeutung zu, wie der Elementarkugelwellenvorstellung im Gebiete der Wellentheorie. Beides sind „prinzipiell unbeobachtbare Dinge“, durch deren gleichfalls nicht kontrollierbare Superposition das Strahlungsfeld auf-

[1]) Vgl. z. B. meinen Enzyklopädieartikel, Nr. 12, Gleichungen (120). Es verbleibt der durch die Übergangswahrscheinlichkeiten (120a) und (120a′) gekennzeichnete Typus, während die zu (120b) und (120b′) gehörigen Typen im oben angedeuteten Sinne verwertet werden können. An der gleichen Stelle in Anm. 242, ist auch bereits auf die formale Beziehung zwischen (3) und den erstgenannten Übergangswahrscheinlichkeiten für den Grenzfall $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ hingewiesen worden.

gebaut werden soll. Es ist daher so gut wie selbstverständlich, daß man sich allmählich genötigt sehen mußte[1]), den Lichtquanten eine Phaseneigenschaft zuzuschreiben; die vorliegende Auffassung vermeidet den Phasenbegriff durch das in Anlehnung an eine Einsteinsche Idee formulierte Wahrscheinlichkeitsgesetz (25), ebenso wie sie die Polarisationseigenschaften bloß in Verbindung mit den materiellen Strahlern berücksichtigt.

Auf die Notwendigkeit auch einer derartigen Behandlung des Quantenstrahlungsproblems, wie der vorliegenden, ist schon vor längerer Zeit hingewiesen worden[2]), doch hat erst die Heisenbergsche Quantenmechanik, welche ähnliche Tendenzen bei den Atomproblemen verfolgt, deren nähere Durchführung für die Hohlraumstrahlungsstatistik veranlaßt.

Mönichkirchen a. Wechsel, Ostern 1926.

Nachschrift, 11. Mai 1926. Ich werde darauf aufmerksam gemacht, daß eine Deutung der Strahlungsschwankungen, wie sie oben in § 8 ausgeführt wird, bereits von Ornstein und Zernike in ihrer auf S. 321 zitierten Untersuchung angegeben worden ist. Die Nichterwähnung dieses Umstandes, welcher auch in der übrigen erwähnten Literatur unberücksichtigt geblieben ist, kam dadurch zustande, daß mir die Ornstein-Zernikesche Veröffentlichung zur Zeit der Abfassung obiger Betrachtungen unzugänglich war. Bei dem Vergleich der beiderseitigen Überlegungen ergibt sich, daß Ornstein und Zernike den Zusammenhang der Einsteinschen $A$- und $B$-Koeffizienten mit der Schwankungsformel aus der Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen dem Strahlungsfelde und einer Vielheit von Gasmolekülen hergeleitet haben, während im Vorstehenden mehr auf die Einzelprozesse in ihrer Abhängigkeit von den elementaren Strahlrichtungen Gewicht gelegt worden ist. Aus diesem Grunde findet sich bei Ornstein und Zernike in diesem Zusammenhange auch keine nähere Diskussion der Lorentzschen Schwankungsrechnung, wie sie im Anschluß an die Ausführungen von §§ 1 und 2 das ursprüngliche Ziel der vorliegenden Betrachtungen gebildet hat. Ebenso kommt bei Ornstein und Zernike auch der Zusammenhang mit den quantentheoretischen Zerstreuungsproblemen nicht vor, da deren Theorie damals noch nicht entwickelt war.

---

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924; **27**, 257, 1924 (Anhang); A. Landé, ebenda **33**, 571, 1925.

[2]) Vgl. meinen Enzyklopädieartikel, welcher bereits seit Mitte Juni 1925 abgeschlossen vorliegt.

# Die physikalische Natur der Sonnenkorona. IV[1]).

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 15. April 1926.)

Es wird die Helligkeitsverteilung in einer adiabaten Elektronengaskorona für Entfernungen kleiner als einen Sonnenradius von der Photosphäre berechnet; dabei wird neben dem diffus zerstreuten Photosphärenlicht auch noch die Temperaturstrahlung des Elektronengases in Betracht gezogen. Macht man für einen bestimmten Punkt der Korona eine bestimmte Annahme über die prozentuale Zusammensetzung seiner Strahlung, so kann man eine genügend gute Übereinstimmung zwischen der berechneten und der beobachteten Helligkeitsverteilung erzielen. — Es wird eine neue Erklärung für das Verschwinden der dunklen Fraunhoferschen Linien in der inneren Korona gegeben. Dabei läßt sich sogar annähernd richtig berechnen, bis zu welcher Entfernung vom Sonnenrande die Fraunhoferschen Linien unsichtbar bleiben müssen. — Die Theorie einer Elektronengaskorona birgt in sich eine große Schwierigkeit elektrostatischen Charakters; es werden nun Hypothesen aufgestellt zur Umgehung dieser „elektrostatischen Schwierigkeit". Dabei wird eine neue Erklärung für die von J. H. Moore (bei der Sonnenfinsternis vom 21. September 1922) konstatierte langsame Zerstreuung der Koronamaterie gegeben. Auch das bekannte strahlenförmige Aussehen der Korona erhält dadurch eine neue Deutung. — Sollte man alle diese Hypothesen auch zurückweisen, so könnte man dann wenigstens eine formale Analogie nicht wegleugnen: die wirkliche Korona verhält sich in manchen Beziehungen (Ausdehnung, Helligkeitsverteilung, Verschwinden der Fraunhoferschen Linien) so, wie sich eine adiabate Korona aus reinem Elektronengas verhalten würde, bei welcher die elektrostatischen Kräfte aus unbekannten Ursachen nicht wirken können.

§ 60. Im III. Teile unserer Koronauntersuchung haben wir die Helligkeitsverteilung für Entfernungen größer als einen Sonnenradius von der Photosphäre berechnet; wir wenden uns jetzt kleineren Entfernungen zu. Die Berechnungen wollen wir nach derselben Methode wie im III. Teile durchführen, jedoch mit einigen kleinen Abweichungen.

Setzen wir in Gleichung (15) (III. Teil, § 46) für $\frac{r_0}{r_2}$ und $\frac{1}{k-1}$ die Werte aus § 47, so erhalten wir:

$$K_1\, d\omega \int\limits_0^{14\, r_0} \left[\left(\frac{r_0}{\sqrt{r^2+y^2}} - 0{,}066\,651\,67\right)^{3/2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r_0^2}{r^2+y^2}}\right)\right] dy, \qquad (1)$$

[1]) Der I. Teil in der ZS. f. Phys. **33**, 273—301, 1925; der II. Teil ebenda **34**, 453—473, 1925; der III. Teil ebenda **35**, 757—775, 1926.

wenn wir von $y = 0$ nicht bis $y = \sqrt{r_2^2 - r^2}$, sondern nur bis $y = 14\,r_0$ integrieren, wie wir es auch schon früher getan haben.

§ 61. Es mag nun beispielsweise $r = 1{,}6\,r_0$ sein. Beim Integrieren von $y = 0$ bis $y = 2\,r_0$ ergibt die Simpsonsche Formel:

$$\frac{K_1\,d\omega\,(2\,r_0 - 0)}{12}\,[0{,}091\,526 + 0{,}014\,623 + 2\,.\,0{,}047\,941$$
$$+ 4\,(0{,}076\,153 + 0{,}026\,720)] = \frac{K_1\,d\omega\,.\,r_0}{6}\,.\,0{,}613\,523.$$

Das Integrieren von $y = 2\,r_0$ bis $y = 6\,r_0$ ergibt $\frac{K_1\,d\omega\,.\,r_0}{6}\,.\,0{,}082\,122$,

und dasjenige von $y = 6\,r_0$ bis $y = 14\,r_0$ endlich $\frac{K_1\,d\omega\,.\,r_0}{6}\,.\,0{,}003\,447$.

Das ganze Integral von $y = 0$ bis $y = 14\,r_0$ ist also gleich $\frac{K_1\,d\omega\,.\,r_0}{6}$ $.\,0{,}699\,092$.

Da bei einer solchen Rechnung der Faktor $\frac{K_1\,d\omega\,.\,r_0}{6}$ nicht nur bei $r = 1{,}6\,r_0$, sondern auch bei allen anderen Entfernungen auftreten wird, und da wir nur die Verhältnisse der Helligkeiten in Betracht ziehen wollen, so kann man den Faktor $\frac{K_1\,d\omega\,.\,r_0}{6}$ weglassen. Dann bleibt nur die Zahl 0,699092 übrig, deren Logarithmus gleich $\bar{1}{,}8445343$ ist.

Tabelle 1.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $r = 1{,}1\,r_0$ | 0,342 811 4 | $r = 1{,}25\,r_0$ | 0,165 027 4 | $r = 1{,}33\,r_0$ | 0,083 039 3 |
| 1,15 | 0,279 319 7 | 1,26 | 0,154 383 3 | 1,34 | 0,073 239 8 |
| 1,16 | 0,267 173 6 | 1,27 | 0,143 862 2 | 1,35 | 0,063 523 6 |
| 1,17 | 0,255 200 1 | 1,275 | 0,138 678 2 | 1,4 | 0,016 017 4 |
| 1,18 | 0,243 394 1 | 1,2775 | 0,136 086 2 | 1,5 | $\bar{1}$,927 053 0 |
| 1,19 | 0,231 750 7 | 1,28 | 0,133 494 2 | 1,6 | $\bar{1}$,844 534 3 |
| 1,20 | 0,220 265 0 | 1,285 | 0,128 331 5 | 1,7 | $\bar{1}$,767 403 0 |
| 1,21 | 0,208 931 9 | 1,29 | 0,123 168 9 | 1,8 | $\bar{1}$,694 866 6 |
| 1,22 | 0,197 746 7 | 1,30 | 0,112 986 9 | 1,9 | $\bar{1}$,626 247 0 |
| 1,23 | 0,186 704 0 | 1,31 | 0,102 907 8 | 2,0 | $\bar{1}$,561 116 9 |
| 1,24 | 0,175 799 3 | 1,32 | 0,092 927 0 | | |

In Tabelle 1 sind solche Logarithmen für verschiedene Entfernungen vom Sonnenzentrum zusammengestellt. Ein Teil dieser Logarithmen ist direkt berechnet, der andere durch gewisse Interpolationsverfahren gefunden worden, welche aus Raummangel hier nicht weiter beschrieben werden.

Aus dieser Tabelle kann man ersehen, daß der berechnete Helligkeitsabfall bedeutend geringer ist als der tatsächlich beobachtete. Nehmen wir beispielsweise zwei Punkte: der eine mag $1{,}2\, r_0$ vom Sonnenzentrum entfernt sein, der andere $1{,}6\, r_0$. Um den Logarithmus des Helligkeitsverhältnisses zu finden, muß man die in Tabelle 1 angeführten entsprechenden Logarithmen subtrahieren; wir erhalten

$$0{,}2202650 - \bar{1}{,}8445343 = 0{,}3757307.$$

Das entsprechende Helligkeitsverhältnis ist gleich 2,3754. Nach der Beobachtungsformel von Turner müßte aber dies Helligkeitsverhältnis gleich 5,6187 sein; nach derjenigen von Becker gleich 11,297, und nach derjenigen von Bergstrand genau gleich 9.

Im vorigen Teile meiner Koronauntersuchung habe ich schon die Vermutung ausgesprochen, daß in den tieferen Koronaschichten neben dem zerstreuten Photosphärenlicht noch die Temperaturstrahlung des Elektronengases eine Rolle spielen könnte (III. Teil, § 49). Wir wollen jetzt untersuchen, ob nicht bei Berücksichtigung dieser Temperaturstrahlung eine genügende Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erreicht werden könnte.

## Die Temperaturstrahlung des Elektronengases.

§ 62. Wenn zwei Elektronen zusammenstoßen, so strahlen sie aus, d. h. ein Teil ihrer kinetischen Energie verwandelt sich in strahlende Energie. Bei steigender Temperatur des Elektronengases erfolgen die Zusammenstöße der Elektronen öfter und werden gleichzeitig heftiger: die ausgestrahlte Energiemenge muß also mit zunehmender Temperatur steigen. Das Elektronengas verhält sich in dieser Beziehung genau so wie alle anderen Körper, bei denen ja die Temperaturstrahlung ebenfalls mit der Temperatur steigt.

Bei einer adiabaten Elektronengaskorona ist die Temperatur selbst in den tiefsten Schichten beträchtlich niedriger als in der Photosphäre. Sollte nun die Temperaturstrahlung des Elektronengases in der inneren Korona eine merkliche Rolle spielen, so muß auch das Spektrum der letzteren, im Vergleich mit dem Spektrum der Photosphäre, eine merkliche Rotverschiebung des Intensitätsmaximums zeigen.

Wir wollen jetzt sehen, ob diese Schlußfolgerung mit den Beobachtungen in Einklang gebracht werden kann.

§ 63. Wir haben im II. Teile (§ 31) schon erwähnt, daß H. Ludendorff auf Grund seiner Beobachtungen bei der Sonnenfinsternis vom

10. September 1923 zu dem Schluß gekommen ist, daß das Koronaspektrum keine Rotverschiebung zeige, und daß es mit dem Photosphärenspektrum genau übereinstimme. Ich finde aber, daß gerade bei den inneren Teilen der Korona Ludendorffs Methode bedenklich ist.

Ludendorff urteilt über die Verschiebung des Energiemaximums des Spektrums nach der Verschiebung des Schwärzungsmaximums auf der photographischen Platte. Nun ist aber für die Lage des Schwärzungsmaximums die spezifische Empfindlichkeit der Platte für bestimmte Teile des Spektrums in sehr viel höherem Grade maßgebend als die spektrale Energieverteilung.

So hat J. M. Eder gefunden, daß auf seinen Bromsilbergelatineplatten das Sonnenlicht eine maximale Schwärzung bei $\lambda$ 451 m$\mu$ zeigt, das Auer-Gasglühlicht bei 454 m$\mu$, der Gas-Argandbrenner bei 456 m$\mu$ und der Petroleumflachbrenner bei 457 m$\mu$. Somit bewirkt selbst eine sehr große Temperaturveränderung der Lichtquelle nur eine geringe Verschiebung des photographischen Schwärzungsmaximums.

Andererseits hat Eder gefunden, daß eine Verlängerung der Belichtung mit einer Verschiebung des Schwärzungsmaximums gegen Violett verbunden ist. So ergab im Falle eines Glasspektrographen kurze Belichtung mit Sonnenstrahlen ein Schwärzungsmaximum bei 451 m$\mu$, längere Belichtung dagegen bei 443 m$\mu$. Im Falle eines Gitterspektrographen ergab sich entsprechend 446 m$\mu$ und 436 m$\mu$[1]). Wir haben es also hier mit einem photographischen Purkinje-Effekt zu tun.

Aus dem oben Gesagten folgt, daß selbst eine sehr starke Rotverschiebung des wahren Energiemaximums des Spektrums der inneren Korona nur eine geringe Rotverschiebung des photographischen Schwärzungsmaximums zur Folge haben würde.

Es ist aber sehr möglich, daß selbst diese geringe Rotverschiebung durch den oben erwähnten photographischen Purkinje-Effekt aufgewogen wird. Die inneren Teile der Korona senden im Vergleich mit den äußeren bedeutend mehr Licht aus, und das muß dieselbe Wirkung haben wie eine Verlängerung der Exposition; es muß also in der inneren Korona zu einer relativ stärkeren Violettverschiebung des photographischen Schwärzungsmaximums führen.

§ 64. Auch Ludendorffs Platten zeigen einen deutlichen Purkinje-Effekt. Die eine Platte wurde 50 Sekunden exponiert und ergab beim

---

[1]) Wien. Ber. **110**, 1113, 1901: vgl. auch J. M. Eder. Ausführliches Handbuch der Photographie, 1. Bd., 3. Teil, 3. Aufl., S. 259 f., Halle a. S. 1912.

Koronaspektrum das Schwärzungsmaximum bei $\lambda$ 4591; die andere Platte (Exposition 150 Sekunden) bei $\lambda$ 4578. Die zweite Platte hat die dreifache Quantität Licht erhalten und zeigt (als Ganzes) eine Violettverschiebung von 13 Å. Vergleicht man aber jetzt die innersten Teile der Korona mit den äußersten, so wird das Verhältnis der erhaltenen Lichtmengen bedeutend größer als 3 sein, und darum auch die relative Violettverschiebung wohl erheblich mehr als 13 Å.

Nun bewirkt nach Eder der Übergang vom Sonnenspektrum zum Spektrum des sehr viel kälteren Auerstrumpfs eine Rotverschiebung des photographischen Schwärzungsmaximums von nur $454\,\mathrm{m}\mu - 451\,\mathrm{m}\mu = 3\,\mathrm{m}\mu = 30$ Å. Wie man sieht, kann eine ähnliche Rotverschiebung im Spektrum der inneren Korona sehr leicht durch den Purkinje-Effekt aufgewogen werden.

Dazu kommt noch, daß bei Ludendorff die untersten Schichten der Korona stark überbelichtet waren, wodurch die photographischen Messungen dort schwierig und ungenau wurden. Auf der kürzere Zeit belichteten Platte konnten die photometrischen Messungen nicht näher als 1,7′ vom Sonnenrande begonnen werden, auf der anderen Platte sogar erst von 5′ an[1]). Auch war bei den stark geschwärzten Spektren die Bestimmung der Maxima ziemlich unsicher, da bei diesen die Schwärzungskurven um das Maximum herum sehr flach waren[2]).

Auf Grund alles Gesagten scheint es mir, daß gerade in bezug auf die innere Korona Ludendorffs Resultate nicht genügend überzeugend sind.

§ 65. Bei Ludendorff ist auch die bisherige Literatur über diese Frage zusammengestellt[3]): die weitaus meisten Beobachter wollen eine Rotverschiebung konstatiert haben.

Was die Beobachtungen bei der Sonnenfinsternis vom 24. Januar 1925 anbetrifft, so sind einerseits Pettit und Nicholson, und andererseits Stetson und Coblentz in unserer Frage zu entgegengesetzten Resultaten gekommen, wie wir es bereits erwähnt haben (III. Teil, § 59).

Mir selbst scheinen die Resultate von Pettit und Nicholson weniger vertrauenerweckend zu sein als diejenigen von Stetson und Coblentz. Pettit und Nicholson wollen einen relativen Reichtum der Korona an kurzwelligen Strahlen entdeckt haben, also eine Violett-

---

1) Berl. Ber. 1925, phys.-math. Kl., S. 99.

2) Ebenda, S. 103.

3) Ebenda, S. 84—86.

verschiebung des Energiemaximums im Vergleich zum Photosphärenspektrum, welche außerdem mit der Entfernung vom Sonnenrande zunimmt. Eine solche Violettverschiebung könnte aber durch den Purkinje-Effekt nicht aufgewogen werden, sondern ganz im Gegenteil: sie müßte sich mit ihm addieren. Es wäre aber wohl kaum anzunehmen, daß Ludendorff auf seinen Platten die Violettverschiebung gegenüber dem Photosphärenspektrum übersehen konnte, da bei größeren Entfernungen vom Sonnenrande seine Methode wohl sicher zuverlässig ist.

Auf Grund alles Gesagten glaube ich schließen zu dürfen, daß die Beobachtungen eher zugunsten einer Rotverschiebung im Spektrum der inneren Korona zu sprechen scheinen, als dagegen.

Dann ist aber auch für die Annahme einer merklichen Temperaturstrahlung des Elektronengases in der inneren Korona kein Hindernis vorhanden.

§ 66. Die Temperaturstrahlung des Elektronengases wird durch die gegenseitigen Zusammenstöße der Elektronen verursacht. Je höher die Temperatur, desto öfter und zugleich heftiger erfolgen die Zusammenstöße. Wir wollen annehmen, daß das Elektronengas sich wie ein „grauer" Körper verhält. Wenn wir dabei nur das Spektralgebiet zwischen $\lambda = \lambda_1$ und $\lambda = \lambda_2$ in Betracht ziehen, so wird die vom Elektronengas ausgestrahlte Energie proportional

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda^{-5}\, d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}$$

sein.

Die ausgestrahlte Energiemenge hängt nicht nur von der Temperatur ab, sondern auch von der Dichte des Elektronengases. Je größer die Dichte, desto kleiner die mittlere freie Weglänge, desto öfter erfolgen die Zusammenstöße.

Nach der kinetischen Gastheorie ändert sich die mittlere Weglänge umgekehrt proportional mit der Dichte $\varrho\,\mathrm{g\,.\,cm^{-3}}$ (also bei konstanter Temperatur auch umgekehrt proportional mit dem Drucke). Diese Folgerung der kinetischen Gastheorie hat vor kurzem eine experimentelle Bestätigung durch Fritz Bielz erfahren[1]), welchem es gelungen ist, die mittleren freien Weglängen von Silberatomen in Stickstoff direkt zu beobachten.

---

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 101, 1925.

Wenn wir in einem bestimmten Raume die Dichte des Elektronengases um das $n$-fache vergrößern, so wird in demselben Raume nicht nur die Elektronenzahl $n$-mal größer als früher werden, sondern jedes Elektron wird auch $n$-mal öfter mit den anderen zusammenstoßen, weil die freie Weglänge $n$-mal kleiner geworden ist. Unser Raum wird also $n^2$-mal mehr strahlende Energie aussenden.

Also ist bei konstanter Temperatur die Temperaturstrahlung proportional dem Quadrat der Dichte.

Im allgemeinen Falle ist die von einem bestimmten Raume ausgestrahlte Energiemenge proportional

$$\varrho^2 \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda^{-5}\, d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1}, \tag{2}$$

wo $\varrho\,\mathrm{g}.\mathrm{cm}^{-3}$ die Dichte des Elektronengases bedeutet.

§ 67. Wir haben schon früher gesehen (III. Teil, § 43), daß bei einer Adiabate $\frac{\varrho_x}{\varrho_1} = \left(\frac{T_x}{T_1}\right)^{\frac{1}{k-1}}$ sein muß. Für ein einatomiges Gas ist $k = \frac{5}{3}$ zu setzen, und wir erhalten $\left(\frac{\varrho_x}{\varrho_1}\right)^2 = \left(\frac{T_x}{T_1}\right)^3$; also ist das Quadrat der Dichte proportional dem Kubus der Temperatur. Dann wird aber nach (2) die ausgestrahlte Energiemenge eines Raumelements in der Entfernung $x$ vom Sonnenzentrum proportional

$$f(x) = T_x^3 \int\limits_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\lambda^{-5}\, d\lambda}{e^{\frac{c_2}{\lambda T_x}} - 1} \tag{3}$$

sein.

Die Integration ergibt:

$$f(x) = \sum_{i=1}^{i=\infty} T_x^3 \left\{ e^{-\frac{i c_2}{T_x \lambda_1}} \left( \frac{T_x}{i c_2 \lambda_1^3} + \frac{3 T_x^2}{i^2 c_2^2 \lambda_1^2} + \frac{6 T_x^3}{i^3 c_2^3 \lambda_1} + \frac{6 T_x^4}{i^4 c_2^4} \right) \right.$$
$$\left. - e^{-\frac{i c_2}{T_x \lambda_2}} \left( \frac{T_x}{i c_2 \lambda_2^3} + \frac{3 T_x^2}{i^2 c_2^2 \lambda_2^2} + \frac{6 T_x^3}{i^3 c_2^3 \lambda_2} + \frac{6 T_x^4}{i^4 c_2^4} \right) \right\}. \tag{4}$$

Es stellt sich heraus, daß es für unsere Genauigkeit mehr als genügend ist, diese Reihe bis $i = 3$ zu berechnen.

§ 68. Wir wollen die photographische Helligkeitsverteilung in der Korona berechnen, also kommt für uns nur der photographisch wirksame Teil des Koronaspektrums in Betracht, etwa zwischen 5000 Å und 3000 Å [1]). Auch kürzere Wellenlängen sind wirksam, aber sie können die photographische Platte nicht erreichen, weil sie in der irdischen Atmosphäre stark absorbiert werden.

Wir müssen also $\lambda_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ cm und $\lambda_2 = 3 \cdot 10^{-5}$ cm setzen. Außerdem kann man $c_2 = 1{,}43$ annehmen [2]).

Wir haben gesehen, daß $\frac{T_x}{T_1} = \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{r_2}\right) : \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)$ ist (III. Teil, § 43) oder

$$\frac{T_x}{T_1} = \left(\frac{r_0}{x} - \frac{r_0}{r_2}\right) : \left(\frac{r_0}{r_1} - \frac{r_0}{r_2}\right). \tag{5}$$

Hier bedeutet $r_0$ den Photosphärenradius, $r_1$ die Entfernung der Basis der Korona vom Sonnenzentrum, $T_1$ die Temperatur an der Basis, $r_2$ die Entfernung der äußeren Koronagrenze vom Sonnenzentrum und $T_x$ die Temperatur eines Raumelements in der Entfernung $x$ vom Sonnenzentrum.

Wir haben auch gesehen, daß $\frac{r_0}{r_2} = 0{,}06665167$ ist (III. Teil, § 47), $\log T_1 = 3{,}6650596$ und $r_1 = \frac{97\,143\, r_0}{95\,963}$ (ebenda, § 42), also $\frac{r_0}{r_1} = 0{,}9878529\,5$. Wenn wir die Werte in (5) einführen und die Gleichung logarithmieren, so erhalten wir

$$\log T_x = \log\left(\frac{r_0}{x} - 0{,}06665167\right) + 3{,}7007051. \tag{6}$$

§ 69. Wir wollen jetzt den Ausdruck (4) für ein Raumelement berechnen, welches sich beispielsweise in der Entfernung $x = 1{,}3\, r_0$ vom Sonnenzentrum befindet.

Aus Gleichung (6) erhalten wir $\log T_x = \log 0{,}70257910 + 3{,}7007051 = 3{,}5474003$. Jetzt haben wir alle nötigen Zahlenwerte zur Berechnung der Reihe (4). Um das erste Glied dieser Reihe zu berechnen, müssen wir $i = 1$ setzen und erhalten dann $3{,}7665296 \cdot 10^{23}$.

---

[1]) Beim diffus zerstreuten Licht, dessen „Qualität" in allen Teilen der Korona die gleiche bleibt, braucht man solche Rücksichten nicht zu nehmen: die ganze diffus reflektierte Lichtmenge ist ja überall proportional ihrem photographisch wirkenden Teil.

[2]) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 804. Berlin 1923.

Setzen wir $i = 2$, so erhalten wir das zweite Glied der Reihe: $0,0004737 \,.\, 10^{23}$. Das dritte Glied ($i = 3$) wird gleich $0,0000001 \,.\, 10^{23}$ sein. Die weiteren Glieder der Reihe brauchen nicht mehr in Betracht gezogen zu werden. Wir können also mit genügender Genauigkeit schreiben: $f(x) = (3,7665296 + 0,0004737 + 0,0000001) \,.\, 10^{23} = 3,7670034 \,.\, 10^{23}$ und $\log f(x) = 23,5759960$.

Für $x = 1,1\, r_0$ erhalten wir auf ähnliche Weise: $\log f(x) = 24,4997574$; für $x = 1,2\, r_0$ ergibt sich $\log f(x) = 24,0336469$, und für $x = 1,4\, r_0$ endlich $23,1250370$. Diese vier Zahlen habe ich zur Aufstellung folgender Interpolationsformel benutzt:

$$\log f(x) = 30,6908689 - 6,9037570 \left(\frac{x}{r_0}\right) + 1,4836000 \left(\frac{x}{r_0}\right)^2 - 0,29461667 \left(\frac{x}{r_0}\right)^3. \qquad (7)$$

Diese Formel kann für beliebige Werte von $x$ angewandt werden, wenn nur $1,1\, r_0 \leqq x \leqq 1,4\, r_0$ ist. Sie gestattet eine bedeutend raschere (wenn auch etwas ungenauere) Berechnung von $\log f(x)$ als die Gleichung (4). Wenn wir beispielsweise $x = 1,28\, r_0$ setzen, so ergibt unsere Interpolationsformel $\log f(x) = 23,6669330$, während die direkte Berechnung nach (4) zu $\log f(x) = 23,6669391$ führt. Der Unterschied ist also sehr gering.

Im ganzen habe ich sechs solcher Interpolationsformeln aufgestellt, welche ein rasches Berechnen von $\log f(x)$ bis zur Entfernung $x = 3,2\, r_0$ vom Sonnenzentrum gestatten. Für weitere Entfernungen wird $f(x)$ so klein, daß wir es bei unseren späteren Berechnungen nicht mehr in Betracht zu ziehen brauchen.

§ 70. Wir haben gesehen, daß, wenn wir bei der Temperaturstrahlung nur den photographisch wirksamen Teil des Spektrums (zwischen 5000 Å und 3000 Å) in Betracht ziehen, die vom Raumelement der Korona ausgestrahlte Energiemenge proportional $f(x)$ sein muß; außerdem ist sie natürlich auch proportional dem Volumen $dv$ dieses Raumelements, also im ganzen proportional $f(x)\, dv$.

Befindet sich das erwähnte Raumelement in der Entfernung $l$ von der Erde, so wird die dem Beobachter zugesandte Energiemenge umgekehrt proportional dem Quadrat dieser Entfernung sein, also proportional

$$\frac{f(x)\, dv}{l^2}. \qquad (8)$$

Wir wenden uns zu Fig. 2 im III. Teile (§ 45) unserer Koronauntersuchung. Das Raumelement $A$ (welches sich von der Erde in der Entfernung $l$ und vom Sonnenzentrum in der Entfernung $x$ befindet) ist, von der Erde aus betrachtet, unter dem Raumwinkel $d\omega$ zu sehen. Da das Volumen unseres Raumelements $dv = l^2 d\omega dy$ ist, so erhalten wir aus (8) $\frac{f(x) l^2 d\omega dy}{l^2}$ oder:

$$d\omega . f(x) . dy. \tag{9}$$

Genau denselben Ausdruck erhalten wir auch für das symmetrisch gelegene Raumelement $A_1$.

Die gesamte vom dünnen Kegelabschnitt $BD$ dem irdischen Beobachter zugesandte Energiemenge ist proportional

$$2\, d\omega \int_0^{\sqrt{r_2^2 - r^2}} f(x)\, dy. \tag{10}$$

Alle Raumelemente des dünnen Kegelabschnitts $BD$ scheinen, von der Erde aus betrachtet, sich in gleicher Entfernung $r$ vom Sonnenzentrum zu befinden.

Wir wollen nicht die absoluten Helligkeiten berechnen, sondern nur die relative Helligkeitsverteilung in der Korona. Das Verhältnis der scheinbaren Helligkeiten zweier Punkte der Korona ist gleich dem Verhältnis der dem Beobachter zugesandten Energiemengen, wenn in beiden Fällen $d\omega$ gleich groß genommen wird. Dann braucht man aber den Faktor $2\, d\omega$ in (10) gar nicht zu schreiben, weil er ja ausfallen wird. Außerdem erweist es sich als mehr als genügend, wenn man die Integration von $y = 0$ nicht bis $y = \sqrt{r_2^2 - r^2}$, sondern nur bis $y = 2{,}4\, r_0$ ausführt (vorausgesetzt, daß $r$ nicht größer als $2\, r_0$ ist).

Wir können also sagen, daß (in bezug auf die photographisch wirkende Temperaturstrahlung) die scheinbare Helligkeit der Korona proportional

$$\int_0^{2{,}4\, r_0} f(x)\, dy \tag{11}$$

sein muß, wo $x = \sqrt{r^2 + y^2}$ ist.

§ 71. Wir wollen beispielsweise den Ausdruck (11) für die scheinbare Entfernung $r = 1{,}2\, r_0$ berechnen.

Für $y = 0$ wird $x = \sqrt{r^2 + y^2} = r = 1{,}2\, r_0$. In diesem Falle ist $\log f(x) = 24{,}033\,646\,9$, wie wir es bereits (§ 69) gesehen haben;

also ist $f(x) = 1{,}080\,56 \,.\, 10^{24}$. Für $y = 0{,}2\, r_0$ ist $x = \sqrt{r^2 + y^2}$ $= \sqrt{(1{,}2\, r_0)^2 + (0{,}2\, r_0)^2} = \sqrt{1{,}48\, r_0^2} = 1{,}216\,552\, r_0$. Dieser Wert liegt zwischen $x = 1{,}1\, r_0$ und $x = 1{,}4\, r_0$, folglich kann zur Berechnung von $f(x)$ die Interpolationsformel (7) benutzt werden, welche $\log f(x)$ $= 23{,}957\,3578$ ergibt, also $f(x) = 9{,}0648 \,.\, 10^{23} = 0{,}906\,48 \,.\, 10^{24}$. (Natürlich könnte man $f(x)$ auch direkt nach (4) berechnen; die Rechnung wäre aber länger.) Auf ähnliche Weise erhalten wir $f(x) = 0{,}544\,16$ $.\, 10^{24}$ für $y = 0{,}4\, r_0$ und $f(x) = 0{,}244\,06 \,.\, 10^{24}$ für $y = 0{,}6\, r_0$.

Für $y = 0{,}8\, r_0$ haben wir $x = \sqrt{(1{,}2\, r_0)^2 + (0{,}8\, r_0)^2} = 1{,}442\,220\, r_0$, also kann die Formel (7) nicht benutzt werden. Für das Gebiet $1{,}4\, r_0 \leqq x \leqq 1{,}7\, r_0$ habe ich aber eine andere Interpolationsformel aufgestellt, die ich hier übrigens nicht anführe. Diese neue Interpolationsformel ergibt in unserem Falle $\log f(x) = 22{,}936\,2907$, also $f(x)$ $= 0{,}086\,36 \,.\, 10^{24}$.

Nach der bekannten Simpsonschen Regel haben wir jetzt:

$$\int\limits_0^{0{,}8\, r_0} f(x)\, d\, y = \frac{0{,}8\, r_0 - 0}{12} [1{,}080\,56 \cdot 10^{24} + 0{,}086\,36 \cdot 10^{24}$$

$$+ 2 \cdot 0{,}544\,16 \cdot 10^{24} + 4\,(0{,}906\,48 \cdot 10^{24} + 0{,}244\,06 \cdot 10^{24})]$$

$$= \frac{r_0}{15} \cdot 6{,}857\,40 \cdot 10^{24}.$$

Auf ähnliche Weise erhalten wir:

$$\int\limits_{0{,}8\, r_0}^{1{,}6\, r_0} f(x)\, d\, y = \frac{r_0}{15} \cdot 0{,}207\,15 \cdot 10^{24},$$

und

$$\int\limits_{1{,}6\, r_0}^{2{,}4\, r_0} f(x)\, d\, y = \frac{r_0}{15} \cdot 0{,}000\,57 \cdot 10^{24};$$

also ist:

$$\int\limits_0^{2{,}4\, r_0} f(x)\, d\, y = \frac{r_0}{15} \cdot 6857\,40 \cdot 10^{24} + \frac{r_0}{15} \cdot 0{,}207\,15 \cdot 10^{24}$$

$$+ \frac{r_0}{15} \cdot 0{,}000\,57 \cdot 10^{24} = \frac{r_0}{15} \cdot 7{,}065\,12 \cdot 10^{24}.$$

§ 72. Ähnliche Berechnungen kann man auch für andere scheinbare Entfernungen $r$ vom Sonnenzentrum machen. Da für uns aber nur das

relative Verhältnis dieser Zahlen zueinander von Interesse ist, so brauchen wir den Faktor $\frac{r_0}{15}$ gar nicht zu schreiben, weil wir ihn nicht nur bei $r = 1{,}2\, r_0$, sondern auch bei jedem anderen Werte von $r$ erhalten werden.

Somit ist bei der Berechnung der relativen Helligkeitsverteilung für die scheinbare Entfernung $r = 1{,}2\, r_0$ vom Sonnenzentrum ausschließlich die Zahl $7{,}065\,12 \cdot 10^{24}$ maßgebend, oder ihr Logarithmus: 24,849 119 5.

Auf ähnliche Weise erhalten wir 25,293 347 1 für $r = 1{,}1\, r_0$; 24,411 154 9 für $r = 1{,}3\, r_0$, und 23,977 991 8 für $r = 1{,}4\, r_0$. Die gefundenen Werte habe ich benutzt zur Aufstellung folgender Interpolationsformel:

$$\left.\begin{aligned} 25{,}293\,347\,1 - 4{,}478\,473 \left(\frac{r - 1{,}1\, r_0}{r_0}\right) - 0{,}386\,38 \left(\frac{r - 1{,}1\, r_0}{r_0}\right)^2 \\ - 0{,}2441 \left(\frac{r - 1{,}1\, r_0}{r_0}\right)^3. \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Sollte z. B. $r = 1{,}28\, r_0$ sein, so ist $\frac{r - 1{,}1\, r_0}{r_0} = 0{,}18$, und aus der Formel (12) erhalten wir 24,498 318 0, während die direkte Berechnung 24.498 318 8 ergeben würde. Der Unterschied ist also sehr gering.

Tabelle 2.

| $r$ | | $r$ | | $r$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| $r = 1{,}1\ r_0$ | 25,293 347 1 | $r = 1{,}25\, r_0$ | 24,629 445 7 | $r = 1{,}33\, r_0$ | 24.280 767 8 |
| 1,15 | 25,070 358 8 | 1,26 | 24.585 682 9 | 1,34 | 24,237 394 8 |
| 1,16 | 25,025 977 0 | 1,27 | 24,541 973 7 | 1,35 | 24,194 063 5 |
| 1,17 | 24,981 663 6 | 1,275 | 24,520 146 2 | 1,4 | 23,977 991 8 |
| 1,18 | 24,937 417 0 | 1,2775 | 24,509 232 5 | 1,5 | 23,548 411 5 |
| 1,19 | 24,893 236 3 | 1,28 | 24,498 318 8 | 1,6 | 23,121 366 1 |
| 1,20 | 24,849 119 5 | 1,285 | 24,476 514 9 | 1,7 | 22,696 976 1 |
| 1,21 | 24,805 065 4 | 1,29 | 24,454 711 1 | 1,8 | 22,271 388 5 |
| 1,22 | 24,761 072 4 | 1,30 | 24.411 154 9 | 1,9 | 21,846 930 0 |
| 1,23 | 24,717 139 0 | 1,31 | 24,367 646 5 | 2,0 | 21,421 970 6 |
| 1,24 | 24,673 264 1 | 1,32 | 24,324 184 6 | | |

In Tabelle 2 sind für das Gebiet $1{,}1\, r_0 < r < 1{,}4\, r_0$ die vielen dazwischenliegenden Logarithmen nach (12) berechnet worden, außer für $r = 1{,}28\, x_0$, wo ich die Rechnung direkt ausgeführt habe, und für $1{,}275\, r_0$, $1{,}277\,5\, r_0$ und $1{,}285\, r_0$, wo ich lineare Interpolation anwandte. Für Entfernungen größer als $r = 1{,}4\, r_0$ habe ich die entsprechenden Logarithmen ausschließlich direkt berechnet.

§ 73. Berechnen wir nun beispielsweise das photographische Helligkeitsverhältnis zweier Punkte der Korona, welche sich in den scheinbaren

Entfernungen $r = 2{,}0\, r_0$ und $r = 1{,}2\, r_0$ befinden, wobei wir nicht das zerstreute Photosphärenlicht, sondern ausschließlich die Temperaturstrahlung des Elektronengases in Betracht ziehen wollen.

Nach Tabelle 2 ist die Differenz der entsprechenden Logarithmen gleich $21{,}4219706 - 24{,}8491195 = \bar{3}{,}0108157$, also das gesuchte Helligkeitsverhältnis gleich $1{,}025217 \cdot 10^{-3}$.

Bei allen unseren Berechnungen nach der Simpsonschen Formel haben wir das Integrationsgebiet ($y = 0$ bis $y = 2{,}4\, r_0$) im ganzen in 12 gleiche Abschnitte geteilt ($y = 0$ bis $y = 0{,}2\, r_0$, $y = 0{,}2$ bis $y = 0{,}4\, r_0$ usw.). Sollten wir das Integrationsgebiet in 24 Abschnitte teilen, so würde die Simpsonsche Regel bedeutend genauere Resultate ergeben. In diesem Falle würde das Helligkeitsverhältnis der beiden oben erwähnten Punkte gleich $1{,}025211 \cdot 10^{-3}$, also nur etwas geringer sein als bei der früheren Berechnung.

Wir wollen uns aber nur mit den ersten fünf Ziffern begnügen und erhalten dann in beiden Fällen $1{,}0252 \cdot 10^{-3}$. Das letztere Resultat würde unverändert bleiben, wenn wir das Integrationsgebiet auch in 48, oder in 96, oder in noch mehr Abschnitte teilten; oder wenn wir die obere Integrationsgrenze weiter als bis $y = 2{,}4\, r_0$ ausdehnen wollten.

Wenn wir uns also überall nur mit den ersten fünf Ziffern begnügen wollen, so ist die Genauigkeit unserer bisherigen Integrationsmethode vollständig genügend.

### Berechnung der Helligkeitsverteilung in der Korona bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Temperaturstrahlung des Elektronengases und des diffus reflektierten Photosphärenlichtes.

§ 74. Wir haben schon erwähnt, daß nach den Beobachtungen von H. H. Turner die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona umgekehrt proportional mit der sechsten Potenz der Entfernung vom Sonnenzentrum abnimmt (III. Teil, § 53). Somit kann die Helligkeit nach Turner durch $\frac{A}{r^6}$ ausgedrückt werden.

Nach L. Becker ist die Flächenhelligkeit der Korona proportional $(h + 140)^{-4}$, wo $h$ die Entfernung vom Sonnenrande in Tausendsteln des Sonnendurchmessers bedeutet. Die Beckersche Formel kann noch durch $\frac{B}{(r - r_0 + 0{,}28\, r_0)^4}$ oder $\frac{B}{(r - 0{,}72\, r_0)^4}$ ausgedrückt werden, wie nicht schwer zu ersehen ist.



Schließlich ist nach dem „vereinfachten" Gesetz von Ö. Bergstrand die Flächenhelligkeit der Korona gleich $\frac{C}{(r - r_0)^2}$.

*A*, *B* und *C* bedeuten gewisse Konstanten.

Für $r = 1{,}28\,r_0$ haben die Beckersche und die Bergstrandsche Helligkeitskurve eine gleich große „Krümmung", wie dies nach den bekannten Regeln der Differentialrechnung nicht schwer zu finden ist. Wir wollen diesen Punkt als Ausgangspunkt wählen und seine photographische Flächenhelligkeit gleich 100 annehmen. Dann wird die Helligkeit eines beliebigen anderen Punktes nach Turner gleich $100 \cdot \left(\frac{1{,}28\,r_0}{r}\right)^6$ sein, nach Becker gleich $100 \cdot \left(\frac{0{,}56\,r_0}{r - 0{,}72\,r_0}\right)^4$ und nach Bergstrand gleich $100 \cdot \left(\frac{0{,}28\,r_0}{r - r_0}\right)^2$.

Für $r = 1{,}2775\,r_0$ ergibt die Turnersche Formel 101,18, die Beckersche 101,81 und die Bergstrandsche ebenfalls 101,81, wenn wir uns mit den ersten fünf Ziffern begnügen. Und überhaupt wird für Entfernungen vom Sonnenzentrum, die nur etwas größer oder kleiner als $r = 1{,}28\,r_0$ sind, die Beckersche und die Bergstrandsche Formel annähernd gleich große Flächenhelligkeiten ergeben, weil ja beide Kurven bei $r = 1{,}28\,r_0$ die gleiche „Krümmung" aufweisen.

§ 75. Es mag das von unserem „Ausgangspunkt" ($r = 1{,}28\,r_0$) dem irdischen Beobachter zugesandte Koronalicht zu $p$ Proz. aus diffus reflektiertem Photosphärenlicht bestehen, und zu $(100 - p)$ Proz. aus Temperaturstrahlung des Elektronengases. Wir wählen für $p$ einen solchen Wert, daß die berechnete theoretische Helligkeitskurve der Elektronengaskorona dieselbe „Krümmung" hat wie die Beobachtungskurven von Becker und von Bergstrand.

Ich habe nun gefunden, daß ungefähr $p = 38$ Proz. dieser Anforderung genügt. Wir berechnen unter solcher Bedingung die vom diffus reflektierten Photosphärenlicht herrührende Koronahelligkeit z. B. für $r = 1{,}2775\,r_0$.

Auf Grund der Tabelle 1 erhalten wir

$$\log 38 + 0{,}136\,086\,2 - 0{,}133\,494\,2 = 1{,}582\,375\,6,$$

und dem entspricht 38,2275.

Für die Temperaturstrahlung erhalten wir aus Tabelle 2 auf ähnliche Weise

$$\log\,(100 - 38) + 24{,}509\,232\,5 - 24{,}498\,318\,8 = 1{,}803\,305\,4,$$

und dem entspricht 63,5778. Die gesamte photographische Flächenhelligkeit in der Entfernung $r = 1{,}2775\, r_0$ ist also gleich 38,2275 + 63,5778 = 101,8053 oder 101,81, wenn wir uns mit den fünf ersten Ziffern begnügen. Wir haben aber oben gesehen, daß sich genau dieselbe Zahl auch aus den Beobachtungsformeln von Becker und von Bergstrand ergibt. Dies beweist die genügende Richtigkeit unserer Wahl von $p = 38$ Proz. für $r = 1{,}28\, r_0$. Aber für $r = 1{,}2775\, r_0$ ist die scheinbare prozentuale Zusammensetzung des Koronalichtes schon eine etwas andere. Das diffus reflektierte Photosphärenlicht bildet hier nämlich $\frac{100 \,.\, 38{,}2275}{101{,}8053}$ = etwa 37,55 Proz. der gesamten photographisch wirkenden Strahlung.

Wir wollen noch die scheinbare Flächenhelligkeit der Korona in der Entfernung $r = 1{,}6\, r_0$ vom Sonnenzentrum (also $0{,}6\, r_0$ vom Sonnenrande) berechnen. Nach Tabelle 1 erhalten wir für das diffus reflektierte Licht:

$$\log 38 + \bar{1}{,}844\,534\,3 - 0{,}133\,494\,2 = 1{,}290\,823\,7,$$

was 19,535464 entspricht. Nach Tabelle 2 für die Temperaturstrahlung:

$$\log(100 - 38) + 23{,}121\,366\,1 - 24{,}498\,318\,8 = 0{,}415\,439\,0,$$

und dem entspricht 2,602789. Die gesamte scheinbare photographische Flächenhelligkeit ist also gleich 19,535464 + 2,602789 = 22,138253 oder 22,138, wenn wir uns mit den ersten fünf Ziffern begnügen. Was die prozentuale Zusammensetzung dieser Strahlung anbetrifft, so bildet das diffus reflektierte Licht: $\frac{100 \,.\, 19{,}535\,464}{22{,}138\,253}$ = etwa 88,24 Proz. der Gesamtstrahlung.

§ 76. In Tabelle 3 habe ich die berechnete Helligkeitsverteilung mit der beobachteten zusammengestellt; dabei habe ich auch den prozentualen Gehalt der Koronastrahlung an diffus reflektiertem Photosphärenlicht für verschiedene Entfernungen vom Sonnenrande angeführt.

Wie man sieht, stimmt die für eine Elektronengaskorona theoretisch berechnete Helligkeitsverteilung bei Entfernungen kleiner als $^1/_3$ Sonnenradius von der Photosphäre am besten mit der Beckerschen Beobachtungsformel überein. Dabei erreicht diese Übereinstimmung einen ganz außerordentlich hohen Grad von Genauigkeit. (Nur bei ganz kleinen Entfernungen vom Sonnenrande ergibt die Elektronengaskorona merklich kleinere Werte als die Beckersche Beobachtungsformel; aber der Unterschied ist nicht groß.)

Tabelle 3.

| Scheinbare Entfernungen von der Photosphäre in Sonnenradien | Dieselben Entfernungen im Winkelmaß | Beobachtete Helligkeitsverteilung in der Korona | | | Berechnete Helligkeitsverteilung in einer adiabaten Korona aus reinem Elektronengas. Bei dieser Berechnung wurde vorausgesetzt, daß in der scheinbaren Entfernung 0,28 $r_0$ vom Sonnenrande das diffus reflektierte Photosphärenlicht 38 Proz. der gesamten photographisch wirkenden Koronastrahlung dieses Punktes ausmacht | Anteil des diffus reflektierten Photosphärenlichts in Prozenten der photographisch wirkenden Gesamtstrahlung des betreffenden Koronapunktes |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | H. Turner (am 22. Jan. 1898) | L. Becker (am 30. Aug. 1905) | O. Bergstrand [vereinfachtes Gesetz] (am 21. Aug. 1914) | | |
| 0,1 $r_0$ | 1′ 35,96″ | 248,26 | 171,65 | 784,00 | 448,27 | 13,73 |
| 0,15 | 2 23,94 | 190,14 | 287,66 | 348,44 | 284,60 | 18,68 |
| 0,16 | 2 33,54 | 180,51 | 262,39 | 306,25 | 260,66 | 19,83 |
| 0,17 | 2 43,14 | 171,45 | 239,83 | 271,28 | 238,98 | 21,04 |
| 0,18 | 2 52,73 | 162,92 | 219,64 | 241,98 | 219,35 | 22,31 |
| 0,19 | 3 2,33 | 154,87 | 201,54 | 217,17 | 201,57 | 23,64 |
| 0,20 | 3 11,93 | 147,29 | 185,26 | 196,00 | 185,46 | 25,02 |
| 0,21 | 3 21,52 | 140,14 | 170,60 | 177,78 | 170,85 | 26,46 |
| 0,22 | 3 31,19 | 133,38 | 157,35 | 161,98 | 157,60 | 27,96 |
| 0,23 | 3 40,71 | 127,01 | 145,37 | 148,20 | 145,57 | 29,51 |
| 0,24 | 3 50,31 | 120,98 | 134,51 | 136,11 | 134,64 | 31,11 |
| 0,25 | 3 59,91 | 115,29 | 124,64 | 125,44 | 124,71 | 32,76 |
| 0,26 | 4 9,50 | 109,91 | 115,66 | 115,98 | 115,69 | 34,47 |
| 0,27 | 4 19,10 | 104,82 | 107,47 | 107,54 | 107,47 | 36,21 |
| 0,275 | 4 23,90 | 102,38 | 103,65 | 103,67 | 103,65 | 37,10 |
| 0,2775 | 4 26,30 | 101,18 | 101,81 | 101,81 | 101,81 | 37,55 |
| 0,28 | 4 28,70 | 100 | 100 | 100 | 100 | 38 |
| 0,285 | 4 33,49 | 97,688 | 96,507 | 96,522 | 96,515 | 38,91 |
| 0,29 | 4 38,29 | 95,438 | 93,165 | 93,222 | 93,184 | 39,82 |
| 0,30 | 4 47,89 | 91,117 | 86,904 | 87,111 | 86,973 | 41,68 |
| 0,31 | 4 57,49 | 87,023 | 81,160 | 81,582 | 81,306 | 43,56 |
| 0,32 | 5 7,08 | 83,141 | 75,883 | 76,562 | 76,131 | 45,46 |
| 0,33 | 5 16,68 | 79,460 | 71,029 | 71,993 | 71,402 | 47,38 |
| 0,34 | 5 26,27 | 75,968 | 66,556 | 67,820 | 67,076 | 49,31 |
| 0,35 | 5 35,87 | 72,654 | 62,430 | 64,000 | 63,116 | 51,25 |
| 0,4 | 6 23,85 | 58,411 | 45,996 | 49,000 | 47,704 | 60,78 |
| 0,5 | 7 59,81 | 38,611 | 26,569 | 31,360 | 30,581 | 77,25 |
| 0,6 | 9 35,79 | 26,214 | 16,399 | 21,778 | 22,138 | 88,24 |
| 0,7 | 11 11,74 | 18,221 | 10,662 | 16,000 | 17,336 | 94,35 |
| 0,8 | 12 47,70 | 12,931 | 7,2286 | 12,250 | 14,208 | 97,41 |
| 0,9 | 14 23,67 | 9,3484 | 5,0725 | 9,6790 | 11,955 | 98,85 |
| 1,0 | 15 59,63 | 6,8719 | 3,6636 | 7,8400 | 10,224 | 99,49 |

Dies Resultat kam mir unerwartet. Ich glaubte, daß die Bergstrandsche Helligkeitsverteilung mit der theoretisch berechneten besser übereinstimmen werde als die Beckersche. Bei größeren Entfernungen zeigt die Bergstrandsche Formel auch wirklich eine bessere Übereinstimmung.

§ 77. Um festzustellen, welche von den drei Beobachtungsformeln die geringste Diskrepanz mit der Elektronengastheorie aufweist, müssen wir erst genauer definieren, was wir unter einer „Diskrepanz“ verstehen.

Wir wollen als „Diskrepanz“ zwischen einer beobachteten und einer berechneten Größe den (Briggschen) Logarithmus ihres Verhältnisses bezeichnen, wobei immer das Verhältnis der größeren Zahl zur kleineren gewählt werden soll. Eine so definierte „Diskrepanz“ bleibt immer positiv; sie wird nur dann gleich Null, wenn die berechnete Größe mit der beobachteten genau übereinstimmt.

So ist z. B. die Helligkeit in der Entfernung 0,19 $r_0$ von der Photosphäre für eine adiabate Elektronengaskorona gleich 201,57 (s. Tabelle 3), während die Turnersche Beobachtungsformel 154,87 ergibt, die Beckersche 201,54 und die Bergstrandsche 217,17. Nach unserer Definition weist die Turnersche Zahl gegenüber der theoretischen eine „Diskrepanz“ von $\log\left(\frac{201,57}{154,87}\right) = 0,1144586$ auf. Die „Diskrepanz“ der Beckerschen Zahl ist gleich $\log\left(\frac{201,57}{201,54}\right) = 0,0000646$ und diejenige der Bergstandschen Zahl $\log\left(\frac{217,17}{201,57}\right) = 0,0323739$. Wäre die Beobachtungszahl gleich 201,57 (also stimmte sie mit der berechneten genau überein), so würde die „Diskrepanz“ gleich $\log\left(\frac{201,57}{201,57}\right) = \log 1 = 0$ sein.

Tabelle 4.

| Entfernungen vom Sonnenrande | „Diskrepanzen“ in bezug auf die Elektronengastheorie | | |
|---|---|---|---|
| | Turner | Becker | Bergstrand |
| 0,1 $r_0$ | 0,2566329 | 0,0220801 | 0,2427764 |
| 0,2 | 0,1000770 | 0,0004686 | 0,0240058 |
| 0,3 | 0,0202149 | 0,0003447 | 0,0006885 |
| 0,4 | 0,0879398 | 0,0158347 | 0,0116413 |
| 0,5 | 0,1012593 | 0,0610765 | 0,0109244 |
| 0,6 | 0,0733949 | 0,1303210 | 0,0071204 |
| 0,7 | 0,0216233 | 0,2111102 | 0,0348289 |
| 0,8 | 0,0409008 | 0,2934787 | 0,0643969 |
| 0,9 | 0,1068123 | 0,3723275 | 0,0917191 |
| 1,0 | 0,1725440 | 0,4457127 | 0,1153047 |
| Durchschnittliche „Diskrepanzen“ | 0,0981399 | 0,1552755 | 0,0603406 |

In Tabelle 4 habe ich die so definierten „Diskrepanzen“ für verschiedene Entfernungen von der Photosphäre aufgeführt. Wie man

sieht, weist die Bergstrandsche Formel die geringste durchschnittliche „Diskrepanz“ auf.

### Das Verschwinden der dunklen Fraunhoferschen Linien in der inneren Korona.

§ 78. Die Gase der inneren Korona sind natürlich heißer, und die Molekularbewegung erfolgt deshalb rascher als in der äußeren Korona. Der durch diese Molekularbewegung hervorgerufene Dopplereffekt ist daher in der inneren Korona relativ stärker, darum müssen auch die

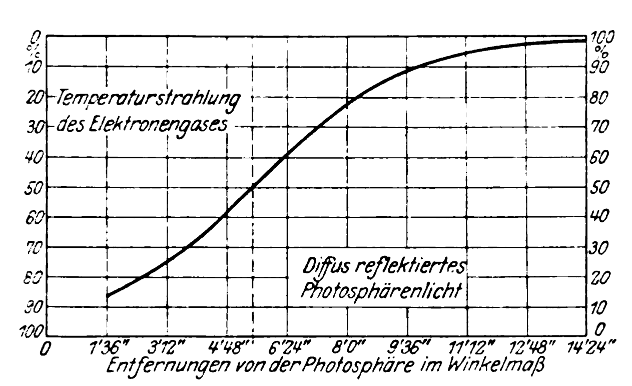



Fig. 1.

**Prozentuale Zusammensetzung der photographisch wirkenden Strahlung einer adiabaten Elektronengaskorona, für verschiedene (scheinbare) Entfernungen vom Sonnenrande berechnet.**

dunklen Fraunhoferschen Linien dort relativ undeutlicher werden. Das ist die gewöhnliche Erklärung für das Verschwinden der dunklen Fraunhoferschen Linien in der inneren Korona (vgl. II. Teil, § 32).

Diese Ansicht mag teilweise richtig sein. Ich will aber jetzt noch auf eine ganz andere Ursache für das Verschwinden der dunklen Fraunhoferschen Linien aufmerksam machen.

Wenn wir die letzte Spalte von Tabelle 3 betrachten, so sehen wir, daß die scheinbare prozentuale Zusammensetzung der Koronastrahlung für verschiedene Entfernungen vom Sonnenrande sehr verschieden ist. Die nebenstehende Figur veranschaulicht das.

In großen Entfernungen sehen wir ein entschiedenes Dominieren des reflektierten Photosphärenlichtes; die Temperaturstrahlung des Elektronengases bildet dort nur einen geringen Prozentsatz. Je näher wir aber zur Sonne kommen, desto mehr verschiebt sich die prozentuale Zusammensetzung zugunsten der Temperaturstrahlung. Zuerst geht diese

Verschiebung sehr langsam vor sich, dann aber immer schneller und schneller. Etwa in der Entfernung 5′ 30″ vom Sonnenrande sind das reflektierte Licht und die Temperaturstrahlung gleich stark. Noch näher beginnt das Dominieren der Temperaturstrahlung. Da bei 5′ 30″ die prozentuale Verschiebung eine hohe Geschwindigkeit hat, so ist etwas näher zum Sonnenrande das Dominieren der Temperaturstrahlung schon ein sehr entschiedenes; etwas weiter dagegen finden wir bereits ein sehr entschiedenes Dominieren des reflektierten Photosphärenlichtes.

Natürlich kann nur das reflektierte Photosphärenlicht dunkle Fraunhofersche Linien zeigen, keinesfalls die Temperaturstrahlung. Also werden die Fraunhoferschen Linien nur in jenen Teilen der Korona gut zu sehen sein, wo das reflektierte Licht dominiert; wo dagegen die Temperaturstrahlung entschieden vorherrscht, müssen die dunklen Fraunhoferschen Linien unsichtbar werden.

Aus dem oben Gesagten folgt, daß die Grenze für die Sichtbarkeit der dunklen Fraunhoferschen Linien nicht sehr weit von 5′ 30″ liegen kann.

Diese theoretische Schlußfolgerung wird von der Beobachtung bestätigt. So hat Ludendorff gefunden, daß auf der einen Platte (Exposition 50 Sek.) die stärksten Absorptionslinien sich bis auf etwa 4 bis 5′ an den Sonnenrand heran verfolgen lassen; auf der anderen (Exposition 150 Sek.) bis auf etwa 5 bis 6′ [1]). Also liegt die beobachtete Grenze der Sichtbarkeit etwa zwischen 4 und 6′ vom Sonnenrande.

Somit erklärt unsere neue Theorie nicht nur das Verschwinden der dunklen Fraunhoferschen Linien in der inneren Korona, sondern gestattet sogar die Grenze der Sichtbarkeit annähernd richtig zu berechnen.

### Das „elektrostatische Rätsel“ einer Elektronengaskorona.

§ 79. Wir haben schon gesehen, daß unsere Elektronengastheorie zu einer sehr großen Schwierigkeit elektrostatischen Charakters führt (I. Teil, § 2). Diese Schwierigkeit sucht Ludendorff durch die Annahme zu umgehen, daß er statt des reinen Elektronengases ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen annimmt (II. Teil, § 32). Ich habe aber gezeigt, daß eine solche Annahme zu einem ganz unmöglichen Helligkeitsabfall in der Korona führen würde (III. Teil, Tabelle auf S. 764; auch § 54). Auch ist es gerade für ein

[1]) l. c. S. 94.

solches elektrisch neutrales Gemisch unmöglich anzunehmen, daß die Gravitationskraft etwa durch den Strahlungsdruck merklich beeinflußt werden könnte (III. Teil, § 58).

Ich suchte die „elektrostatische Schwierigkeit“ durch die Hypothese zu umgehen, daß bei großen Entfernungen das Coulombsche Gesetz seine Gültigkeit verliere (I. Teil, § 3).

Es ist auch möglich, daß unsere geläufigen Ansichten über die Dielektrizitätskonstante nicht ganz richtig sind. Nach der jetzt herrschenden Elektronentheorie wird die Stärke des elektrischen Feldes in einem materiellen Körper durch örtliche Verschiebungen der Elektronen beeinflußt. „Die Elektronentheorie lehnt also von vornherein die Einführung der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ ab; sie setzt durchweg in den Maxwellschen Gleichungen $\varepsilon$ gleich Eins“ [1]). Das ist ja aber strenggenommen nur ein unbewiesenes Postulat. Vielleicht existiert noch daneben eine „wahre Dielektrizitätskonstante“, welche unter gewissen, uns unbekannten Bedingungen sehr große Werte erreichen kann. — Jedenfalls könnte durch die Annahme einer extrem großen Dielektrizitätskonstante unsere „elektrostatische Schwierigkeit“ umgangen werden.

§ 80. Es sei noch hier darauf hingewiesen, daß der auf Grund des Zeemaneffekts beobachtete und gemessene Magnetismus der Sonnenflecken zu ganz ähnlichen Schwierigkeiten führt. Will man diesen Magnetismus durch Bewegung von elektrisch geladenen Gasmassen erklären, so führt die dazu erforderliche Raumladung zu demselben „elektrostatischen Rätsel“ wie eine Elektronengaskorona.

Vor kurzem hat Svein Rosseland gezeigt, daß man den Magnetismus der Sonnenflecken auch ohne Raumladung der Photosphäre erklären könnte, aber dazu seien gewisse extreme Hypothesen notwendig. Daher meint er: „... it seems rather certain that solar magnetism cannot be accounted for on the basis of physical facts with which we are completely familiar from ordinary physics“ [2]).

Ich glaube, daß das „elektrostatische Rätsel“, welches durch die Annahme einer Raumladung der Korona oder der Photosphäre entsteht, durchaus nicht größer ist als z. B. das „elektrodynamische Rätsel“ des Bohrschen Atoms. Negative Elektronen kreisen dort um einen positiven Kern und strahlen dabei keine Energie aus; das ist mit allen unseren

---

[1]) C. Christiansen und J. J. C. Müller, Elemente der theoretischen Physik, 4. Aufl., Leipzig 1921, S. 505 f.

[2]) Astrophys. Journ. 62, 404, 1925.

bisherigen Vorstellungen unvereinbar. Zur Erklärung dieser Erscheinung müssen neue Hypothesen ad hoc erfunden werden.

§ 81. Es gibt aber noch eine ganz andere Möglichkeit zur Umgehung der „elektrostatischen Schwierigkeit".

Vor etwa neun Jahren hat E. Reichenbächer eine neue Theorie über den Aufbau der Materie aufgestellt: „Nach unserer Theorie setzt sich die Materie restlos aus positiven und negativen Elektronen zusammen, die gleiches Volumen, gleiche Masse und, absolut gerechnet, gleiche Ladung haben" [1]). Also sind die Reichenbächerschen positiven Elektronen mit den Protonen nicht identisch. Letztere müssen nach dieser Theorie aus einer großen Zahl $N$ gewöhnlicher negativer Elektronen und aus $N + 1$ Reichenbächerschen positiven Elektronen gebildet sein.

Nach der heute herrschenden Ansicht wird das Proton als der kleinste Teil positiver Elektrizität betrachtet. Kramers und Holst sagen jedoch hierüber: „Daß diese selbst [nämlich die Elektronen und Protonen] aus noch kleineren Teilen bestehen, ist natürlich nicht ausgeschlossen, liegt aber jenseits aller bisherigen Erfahrung" [2]). Daraus folgt, daß Reichenbächers Theorie noch nichts a priori Unmögliches enthält.

Eine gewisse Schwierigkeit scheint die Volumenfrage zu bieten: das Volumen eines Protons ist bekanntlich sehr viel kleiner als die Volumina der Elektronen, aus denen das Proton sich bilden soll. Also muß die Bildung mit einer sehr großen Deformation und Verringerung des Elektronenvolumens verbunden sein. Jedoch ist diese Schwierigkeit nicht unüberwindlich, da Deformationen von Elektronen auch anderwärts konstatiert worden sind. So sagt Aston über den Heliumkern: „... Das will sagen, daß die Ladungen so dicht gepackt sein müssen, daß die Elektronen tatsächlich deformiert sind" [3]). Freilich müßte bei der Bildung eines Protons die Deformation der Elektronen noch sehr viel größer sein; es läßt sich jedoch nicht beweisen, daß letzteres unmöglich wäre.

Bis zu einem gewissen Grade spricht für die Existenz der Reichenbächerschen positiven Elektronen eine neuerdings veröffentlichte theo-

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) **52**, 172, 1917.

[2]) H. A. Kramers und Helge Holst, Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues. Deutsch von F. Arndt, Berlin 1925, S. 81.

[3]) F. W. Aston, Isotope. Autorisierte Übertragung ins Deutsche von Dr. Else Norst-Rubinowicz, Leipzig 1923, S. 108.



retische Untersuchung von O. Stern über das Gleichgewicht zwischen Materie und Strahlung. O. Stern kommt zu dem Schluß, daß die Elektronen und besonders die Protonen sich aus kleineren Massen zusammenballen müssen [1]).

§ 82. Es taucht nun die Frage auf, ob nicht die Reichenbächerschen positiven Elektronen auch in der Sonnenkorona eine Rolle spielen könnten.

Scheinbar spricht dagegen die vermutlich sehr starke Bindung der hypothetischen Bestandteile der Protonen. Selbst bei dem niedrigen Drucke in der Korona dürfte die Temperatur dort wohl kaum genügen, um einen merklichen Zerfall der Protonen in ihre Bestandteile zu verursachen.

Man braucht aber den Zerfall gar nicht einer hohen Temperatur zuzuschreiben: einen solchen Zerfall könnte z. B. die sogenannte „durchdringende Höhenstrahlung“ verursachen. Sollte diese Strahlung von den Nebelflecken (Andromedanebel) stammen, wie es J. H. Jeans annimmt [2]), so wird ihre Wirkung in der Sonnenkorona jedenfalls nicht geringer sein als in den höchsten Schichten der irdischen Atmosphäre. Nach R. A. Millikan enthält diese Strahlung Wellenlängen von 0,0004 Å [3]), also viel kürzere als bei der härtesten $\gamma$-Strahlung. Das Energiequantum $h\nu$ muß also bei der „Höhenstrahlung“ außerordentlich groß sein. Ein so großes Energiequantum dürfte zur „Sprengung“ eines Protons wohl genügen.

Man könnte auch noch an den Stoß extrem schneller $\beta$-Partikelchen denken, welche, nach der Meinung von Hans Benndorf, von der Sonne emittiert werden [4]). Die Existenz einer solchen extremen $\beta$-Strahlung wird auch von Svein Rosseland angenommen [5]).

Ist nun in der Korona ein Proton „gesprengt“ worden, so wird wohl bei dem dort herrschenden niedrigen Drucke und der großen „freien Weglänge“ viel Zeit vergehen müssen, ehe es sich aus seinen Bestandteilen wieder zusammenballen kann. Es brauchen also in der Zeiteinheit gar nicht besonders viel „Sprengungen“ in der Korona vorzufallen, damit ständig ein großer Prozentsatz der Protonen sich in „zerfallenem Zustande“ befinden soll.

---

1) ZS. f. Elektrochem. **31**, 449, 1925.
2) Nature **116**, 861, 1925.
3) Ebenda, S. 825.
4) Phys. ZS. **26**, 89, 1925.
5) l. c. S. 404.

bisherigen Vorstellungen unvereinbar. Zur Erklärung dieser Erscheinung müssen neue Hypothesen ad hoc erfunden werden.

§ 81. Es gibt aber noch eine ganz andere Möglichkeit zur Umgehung der „elektrostatischen Schwierigkeit“.

Vor etwa neun Jahren hat E. Reichenbächer eine neue Theorie über den Aufbau der Materie aufgestellt: „Nach unserer Theorie setzt sich die Materie restlos aus positiven und negativen Elektronen zusammen, die gleiches Volumen, gleiche Masse und, absolut gerechnet gleiche Ladung haben“ [1]). Also sind die Reichenbächerschen positive Elektronen mit den Protonen nicht identisch. Letztere müssen na dieser Theorie aus einer großen Zahl $N$ gewöhnlicher negativer El tronen und aus $N + 1$ Reichenbächerschen positiven Elektro gebildet sein.

Nach der heute herrschenden Ansicht wird das Proton als kleinste Teil positiver Elektrizität betrachtet. Kramers und H sagen jedoch hierüber: „Daß diese selbst [nämlich die Elektrone Protonen] aus noch kleineren Teilen bestehen, ist natürlich nic geschlossen, liegt aber jenseits aller bisherigen Erfahrung“ [2]). I folgt, daß Reichenbächers Theorie noch nichts a priori Unmö enthält.

Eine gewisse Schwierigkeit scheint die Volumenfrage zu bie Volumen eines Protons ist bekanntlich sehr viel kleiner als die V der Elektronen, aus denen das Proton sich bilden soll. Also Bildung mit einer sehr großen Deformation und Verringerung tronenvolumens verbunden sein. Jedoch ist diese Schwierig unüberwindlich, da Deformationen von Elektronen auch ande statiert worden sind. So sagt Aston über den Heliumkern will sagen, daß die Ladungen so dicht gepackt sein müss Elektronen tatsächlich deformiert sind“ [3]). Freilich mü Bildung eines Protons die Deformation der Elektronen n größer sein; es läßt sich jedoch nicht beweisen, daß möglich wäre.

Bis zu einem gewissen Grade spricht für die Existenz bächerschen positiven Elektronen eine neuerdings veröff

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) **52**, 172, 1917.

[2]) H. A. Kramers und Helge Holst, Das Atom und d seines Baues. Deutsch von F. Arndt, Berlin 1925, S. 81.

[3]) F. W. Aston, Isotope. Autorisierte Übertragung ins D Norst-Rubinowicz, Leipzig 1923, S. 108.

[illegible] ·ckt, deren
[illegible] Bert W. W.
[illegible] ies that the
[illegible] hat millions
[illegible] a terrestrial
[illegible] n zerstreuter
[illegible] wird.)

[illegible] is (4624° abs.)
[illegible] ichkeit werden
[illegible] Konvektions-
[illegible], daß die Tem-
[illegible] ur" (4959° abs.)
[illegible] Materie führen
[illegible] en natürlich eine
[illegible] t auf diese Weise
[illegible] ruktur der Korona

[illegible] ndensein einer Zen-
[illegible] Ebene des Sonnen-
[illegible] zerstreuen als in der
[illegible] auch erwarten, daß
[illegible] ewegung der Korona-
[illegible] anden ist. Eine solche
[illegible] W. Mariott bei der
[illegible] tatsächlich konstatiert:
[illegible] ations are moving outward
[illegible] quator" [3]). Die mittlere
[illegible] s dem Sonnenradius und
[illegible] nd Geschwindigkeiten von
[illegible]. Moore bei der vorherigen
[illegible]) gefunden hat (26 km . $sec^{-1}$).
[illegible] Struktur der Korona durch
[illegible] rt. Es ist aber schwer zu ver-
[illegible] isch (d. h. ohne merkliche Raum-
[illegible] gnetische oder elektrische Kräfte

[illegible] he Pacific 35, 335, 1923.

Eine ganz analoge Erscheinung bildet die Ionisation der höchsten Schichten der irdischen Atmosphäre. Beim „Meeting of the Roy. Soc.“ vom 4. März 1926 hat auch Sir E. Rutherford darüber seine Meinung geäußert. „It was pointed out, that in order to obtain a permanently ionized layer it is not necessary to assume a very strong ionising agent; since, owing to the slow rate of recombination at the higher levels, a small rate of production of ions may result in a very large permanent ionisation“ [1]).

Die Masse eines Reichenbächerschen positiven Elektrons ist genau gleich der Masse eines gewöhnlichen negativen Elektrons. Darum lassen sich auch alle unsere bisherigen Berechnungen nicht nur auf gewöhnliches Elektronengas anwenden, sondern ebensogut auf ein elektrisch neutrales Gemisch von gewöhnlichen negativen und Reichenbächerschen positiven Elektronen.

§ 83. Für jeden Weltkörper gibt es eine Oberflächentemperatur, bei deren Überschreitung seine Anziehungskraft nicht mehr hinreicht, um eine Atmosphäre von bestimmter Gasart und von bestimmtem Gleichgewicht um sich zu halten. So dürfte z. B. für eine homogene Wasserstoffatmosphäre nach R. Emden die Temperatur der Sonnenoberfläche nicht $4{,}47 \,.\, 10^7$ Grad übersteigen. Im Fall einer Polytrope von der Klasse $n$ müßte diese Zahl durch $n + 1$ dividiert werden [2]).

Wir haben seinerzeit für die Koronabasis die Temperatur $T_1 =$ etwa $4624^0$ abs. berechnet (II. Teil, § 36). Daraufhin haben wir für eine adiabate Elektronengaskorona $r_2 =$ etwa $15\, r_0$ gefunden (III. Teil, § 42). Aber dieselbe Gleichung kann auch zur Berechnung von $T_1$ für $r_2 = \infty$ dienen. Wir erhalten dann für die Koronabasis $T_1 =$ etwa $4959^0$ abs.; das kann als die „Zerstreuungstemperatur“ betrachtet werden, weil dann die Korona sich bis zur Unendlichkeit ausdehnen würde. Somit ist die wahre Temperatur an der Koronabasis nur um etwa $335^0$ niedriger als die „Zerstreuungstemperatur“. Da nach der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung die Molekulargeschwindigkeiten zum Teil kleiner, aber zum Teil auch größer sind als die mittlere quadratische Geschwindigkeit, so müßte man auch bei $4624^0$ abs. schon eine merkliche Zerstreuung erwarten.

Und in der Tat hat J. H. Moore bei der Sonnenfinsternis vom 21. September 1922 auf Grund der Verschiebung der Fraunhoferschen

---

1) Nature **117**, 385, 1926.

2) R. Emden, Gaskugeln, S. 338. Leipzig und Berlin 1907.



Linien eine zentrifugale Bewegung der Koronamaterie entdeckt, deren Geschwindigkeit etwa 26 km . sec$^{-1}$ beträgt [1]). Daraufhin äußert W. W. Campbell die Meinung: „It is quite in line with possibilities that the sun is gradually losing mass in this manner, but so slowly that millions of years would be required to produce effects appreciable to a terrestrial observer" [2]). (Also Campbell glaubt, daß der Verlust an zerstreuter Koronamaterie ununterbrochen von der Sonne aus ersetzt wird.)

Die von uns gefundene Temperatur an der Koronabasis (4624° abs.) stellt natürlich nur einen Durchschnittswert dar; in Wirklichkeit werden dort kältere niedersteigende und heißere aufsteigende Konvektionsströmungen vorhanden sein. Es ist sehr wohl möglich, daß die Temperatur der letzteren sogar die „Zerstreuungstemperatur" (4959° abs.) übersteigt, was zu einer sehr starken Zerstreuung der Materie führen muß. Die kälteren niedersteigenden Strömungen müssen natürlich eine viel geringere Zerstreuung aufweisen. Sollte sich nicht auf diese Weise (wenigstens teilweise) die bekannte strahlenförmige Struktur der Korona erklären?

Natürlich muß die Zerstreuung durch das Vorhandensein einer Zentrifugalkraft erleichtert werden. Darum wird in der Ebene des Sonnenäquators die Koronamaterie sich relativ intensiver zerstreuen als in der Richtung der Sonnenachse. Dann müssen wir aber auch erwarten, daß neben der zentrifugalen noch eine allgemeine Bewegung der Koronamaterie gegen die Ebene des Sonnenäquators vorhanden ist. Eine solche Bewegung haben John A. Miller und Ross W. Mariott bei der Sonnenfinsternis vom 10. September 1923 auch tatsächlich konstatiert: „... These measurements show that the condensations are moving outward from the sun and also drifting toward the equator" [3]). Die mittlere Geschwindigkeit betrug 31,4 km . sec$^{-1}$ längs dem Sonnenradius und 31 km . sec$^{-1}$ senkrecht zu ihm. Das sind Geschwindigkeiten von ähnlicher Größenordnung, wie sie auch J. H. Moore bei der vorherigen Sonnenfinsternis (nach einer anderen Methode) gefunden hat (26 km . sec$^{-1}$).

Gewöhnlich wird die strahlenförmige Struktur der Korona durch elektrische oder magnetische Kräfte erklärt. Es ist aber schwer zu verstehen, wie ein elektrisch neutrales Gemisch (d. h. ohne merkliche Raumladung) in seiner Bewegung durch magnetische oder elektrische Kräfte

[1]) Public. of the Astronom. Soc. of the Pacific **35**, 335, 1923.
[2]) Popular Astronomy **31**, 643, 1923.
[3]) Astrophys. Journ. **61**, 84, 1925.

beeinflußt werden kann. Dagegen führt die Annahme einer merklichen Raumladung der Korona zu der uns schon bekannten „elektrostatischen Schwierigkeit“, die wir ja zu umgehen suchten.

Sollte man alle unsere Hypothesen über die Natur der Korona auch zurückweisen, so könnte man dann wenigstens eine formale Analogie nicht wegleugnen: die wirkliche Korona verhält sich in manchen Beziehungen (Ausdehnung, Helligkeitsverteilung, Verschwinden der Fraunhoferschen Linien) so, wie sich eine adiabate Korona aus reinem Elektronengas verhalten würde, bei welcher die elektrostatischen Kräfte aus unbekannten Ursachen nicht wirken können.

Dorpat, 12. April 1926.

# Das Röntgenabsorptionsspektrum des Argons.

Von **D. Coster** und **J. H. van der Tuuk** in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1926.)

Eine genaue Untersuchung des Röntgenabsorptionsspektrums des Argons zeigt, daß Übergänge, bei denen zwei Elektronen zu gleicher Zeit beteiligt sind, bei der Absorption der Röntgenstrahlen keine Rolle spielen und daß solche Übergänge jedenfalls bei einer Erklärung der Feinstruktur der Absorptionskanten nicht herangezogen werden können. Es wurde eine Feinstruktur im Argon-$K$-Absorptionsspektrum nachgewiesen. Die Energiedifferenz Hauptkante—Nebenkante entspricht bei diesem Element etwa 1,5 Volt. Diese Energiedifferenz wird mit bestimmten optischen Niveauwerten des Kaliums in Zusammenhang gebracht.

In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, nähere Kenntnis von der Feinstruktur[1]) der Röntgenabsorptionsspektren und ihrer theoretischen Deutung zu gewinnen. Zu diesem Zwecke haben wir das $K$-Absorptionsspektrum des Argons untersucht, weil dieses Edelgas sowohl aus praktischen wie aus theoretischen Gründen manche Vorteile bietet. Erstens liegt das Argon-$K$-Spektrum in einem bequem zugänglichen Gebiet der Röntgenspektren. Zweitens kann man durch Variation des Gasdruckes in dem ganz mit Argon gefüllten Siegbahnschen Vakuumspektrographen leicht jede absorbierende Substanzmenge herstellen. Weiter ist, wie Frl. Chamberlain[2]) in einer kürzlich erschienenen Arbeit gezeigt hat, jedenfalls ein Teil der bis jetzt beobachteten Feinstruktur dem Vorhandensein verschiedener chemischer Verbindungen des bezüglichen Elementes in der absorbierenden Schicht zuzuschreiben. Derartige Komplikationen sind bei Benutzung eines Edelgases ganz ausgeschlossen. Außerdem dürfte man erwarten, daß eine eventuell auftretende Feinstruktur im Falle eines einatomigen Gases weniger Schwierigkeiten für eine theoretische Deutung machen würde.

Von dem einen von uns[3]) und unabhängig von Wentzel[4]) wurde gelegentlich die folgende mögliche Deutung der Feinstruktur vorgeschlagen: Die Hauptkante z. B. im Falle einer $K$-Absorption hängt mit der Entfernung eines $K$-Elektrons nach der Peripherie des Atoms zusammen; die viel weniger ausgeprägte Nebenkante nach der harten Seite der Hauptkante korrespondiert mit einem Absorptionsakt, bei dem zu gleicher Zeit

[1]) Näheres über Feinstruktur der Röntgenabsorptionsspektren findet man bei A. E. Lindh, Dissertation Lund 1923. D. Coster, ZS. f. Phys. **25**, 83, 1924.

[2]) Katherine Chamberlain, Phys. Rev. **26**, 525, 1925.

[3]) D. Coster, l. c.

[4]) G. Wentzel, s. Sommerfelds Buch, 4. Aufl., S. 326.

ein $K$-Elektron und ein Elektron einer äußeren Schale aus dem Atom entfernt werden. Insbesondere sind nach der Arbeit von Russell und Saunders über die gestrichenen Terme im optischen Erdalkalispektrum Emissions- bzw. Absorptionsprozesse, an denen Uebergänge von zwei Elektronen beteiligt sind, auch im Röntgengebiet nicht a priori auszuschließen. Im Falle des Argons läßt sich nun die aus obenstehendem Grunde zu erwartende Energiedifferenz zwischen der Hauptkante und der Nebenkante leicht abschätzen. Wenn eines der beiden $K$-Elektronen eines Argonatoms fehlt, so bewegen sich die äußeren Elektronen dieses Atoms in einem Kraftfeld, das in großer Annäherung dem eines Kaliumatoms gleich zu setzen ist; denn die um eine Einheit zu kleine Kernladung des Argons wird durch die Abwesenheit eines $K$-Elektrons kompensiert. Für die zu erwartende Energiedifferenz erhält man also die Bindungsenergie eines Elektrons einer äußeren Schale des Kaliumatoms. Die hier in Betracht kommenden Bindungsenergien, d. h. die Niveauwerte der $L$- und $M$-Schalen lassen sich aus den Röntgenspektren ziemlich genau abschätzen, sie sind mit den aus ihnen zu erwartenden Nebenkanten in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

| | $L_{I}$ | $L_{II}, L_{III}$ | $M_{I}$ | $M_{II}, M_{III}$ |
|---|---|---|---|---|
| Niveauwerte des Kaliums in korrespondierenden Voltwerten . . . . . . . . . . . . | 360 | 290 | 40 | 20 |
| Wellenlängen der zu erwartenden Nebenkanten des Argons in X-Einheiten (die Hauptkante liegt bei 3864,7 X-Einheiten) . . . . . | 3470 | 3545 | 3820 | 3840 |

Die bezüglichen Stellen wurden unter Benutzung eines Gipskristalles und eines 0,1 mm breiten Spaltes bei verschiedenen Argondrucken (3 bis 80 mm) exponiert[1]. In bezug auf die Unsicherheit, die obenstehender Abschätzung noch aus verschiedenen Gründen anhaften könnte, wurden die Platten im ganzen Gebiet von 3960 bis 3410 X-Einheiten belichtet. Obwohl die Hauptkante immer scharf zutage trat, war von einer Feinstruktur gar nichts zu beobachten.

Bei einer Aufnahme der Chlorkante (Ammoniumchlorid im Absorptionsschirm) und der Kaliumkante (Kaliumcarbonat im Absorptionsschirm) wurde hingegen bei genau derselben Anordnung eine deutliche Feinstruktur der $K$-Kante des Chlors und des Kaliums leicht erhalten.

[1] Der Philips Glühlampen A.-G. in Eindhoven haben wir zu danken für die freundliche Überlassung des benötigten Argons.

Man könnte möglicherweise auch noch eine Kante erwarten, welche einem gleichzeitigen Entfernen beider $K$-Elektronen entsprechen würde. Die betreffende Arbeitsleistung läßt sich ziemlich genau abschätzen, wenn man sich ein sukzessives Entfernen der beiden $K$-Elektronen vorstellt. Um den Arbeitsaufwand beim Entfernen des zweiten $K$-Elektrons abzuschätzen, hat man die effektive Kernladungszahl um 0,7 größer anzunehmen als beim Entfernen des ersten $K$-Elektrons, weil die Abschirmung der zwei $K$-Elektronen aufeinander 0,7 in der Abschirmungszahl ausmacht[1]). Man findet so für die Lage der entsprechenden Kante 1860 X-Einheiten. Die Umgebung dieser Stelle von 1750 bis 1950 X-Einheiten wurde mit einem bis 50 cm hohen Argondruck im Spektrographen exponiert. Es war keine Andeutung einer Kante zu sehen, obwohl die Totalabsorption der Röntgenstrahlen von etwa 1860 X-Einheiten bei diesem Argondruck etwa 95 Proz. beträgt.

Wir können also ganz allgemein schließen, daß Übergänge, bei denen mehr als ein Elektron gleichzeitig beteiligt ist, bei der Absorption der Röntgenstrahlen keine merkbare Rolle spielen und daß man die Feinstruktur der Absorptionskanten jedenfalls nicht mit derartigen Übergängen in Verbindung bringen kann.

Die verschiedenen Platten wurden unter Benutzung eines uns von Herrn Professor Jaeger in dankenswerter Weise leihweise überlassenen Mikrophotometers ausphotometriert. Dabei machte sich der folgende Umstand störend bemerkbar: Um die doch schon langen Exponierungszeiten herabzusetzen, wurden empfindliche, also ziemlich grobkörnige Platten benutzt. Die Kornstruktur verursachte aber Unregelmäßigkeiten in den Photometerkurven, die in einigen Fällen von fast derselben Größenordnung waren wie diejenigen, welche von der Feinstruktur selbst bedingt wurden. Diese Schwierigkeit war aber dadurch zum größten Teil zu beheben, daß wir jede Platte auf mehreren (in der Regel drei) Stellen durchphotometrierten und aus den drei korrespondierenden Kurven einen Mittelwert bildeten. Wiederholte Photometrierung verschiedener Platten führte in dieser Weise zu eindeutigen Ergebnissen. Die so erhaltenen Kurven sind in Fig. 1 bis 3 reproduziert worden. Die Photometerkurven des Chlors und des Kaliums zeigen deutlich eine Nebenkante, welche von der Hauptkante durch eine ziemlich breite dunkle Linie getrennt ist. Die Ausmessung dieser Platten gab für Chlor eine Wellenlängendifferenz zwischen Haupt-

[1]) Siehe N. Bohr u. D. Coster, ZS. f. Phys. **12**, 342, 1923; besonders S. 366. Dieselbe Abschirmung der $K$-Elektronen aufeinander entnimmt man dem Ionisationspotential des normalen Heliumatoms.



und Nebenkante von 22,8 X-Einheiten, korrespondierend mit 14,6 Volt, im Falle des Kaliums eine Wellenlängendifferenz von 24,6 X-Einheiten, korrespondierend mit 25,8 Volt[1]). Die Argonkante (Fig. 3) zeigt aber eine andere Struktur; eine deutlich getrennte Nebenkante wie bei Kalium und Chlor ist hier nicht zu sehen, aber beim Passieren der Kante fällt die Schwärzung nicht wie bei Chlor und Kalium auf einmal ganz ab, sondern es ist hier noch ein Knick im Verlauf der Kurve (in der Figur

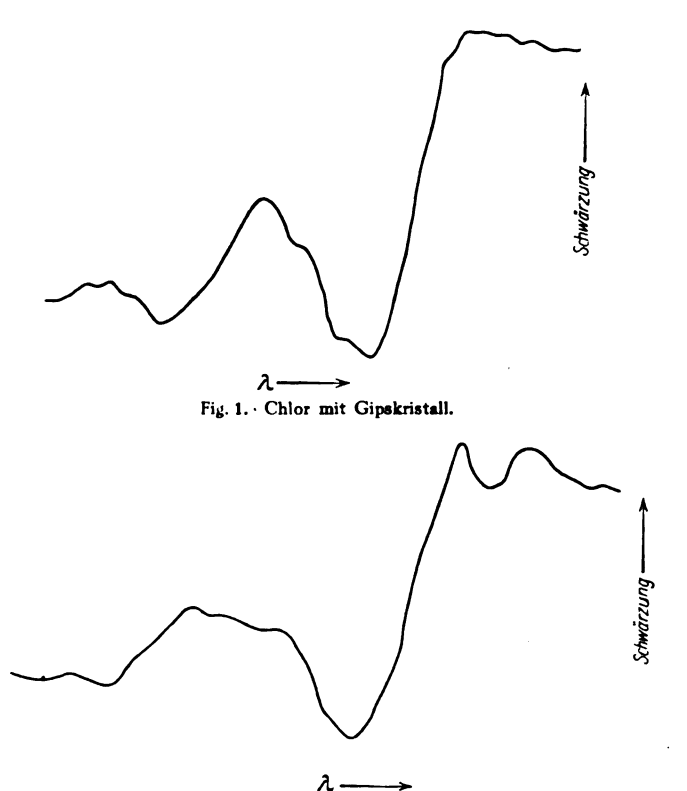



Fig. 1. Chlor mit Gipskristall.

Fig. 2. Kalium mit Gipskristall.

durch einen Pfeil angedeutet) zu sehen, der auf eine nicht aufgelöste Feinstruktur deuten könnte.

Dies Verhalten bei Argon wurde unter Benutzung eines Kristalles mit größerer Dispersion (Kalkspat) und eines sehr schmalen Spaltes

[1]) A. E. Lindh, l. c., fand bei Chlor in derselben Verbindung eine Wellenlängendifferenz von 22,0 X-Einheiten; bei Kalium ward von ihm keine Feinstruktur gefunden (A. E. Lindh, Ark. f. Math., Astr. och Fys. 18, N. 14, Stockholm, 1924—25).

(0,025 mm) näher studiert. Fig. 4 gibt die Photometerkurve einer unter diesen Umständen erhaltenen Platte. Wie man sieht, ist deutlich eine Nebenkante zu erkennen, die durch eine schmale schwarze Linie von der Hauptkante getrennt ist. Die Ausmessung der Platte gab eine Wellenlängendifferenz Hauptkante–Nebenkante von 2,0 X-Einheiten (mit einem möglichen Fehler von etwa 0,4 X-Einheiten), was ungefähr 1,7 Volt entspricht. Diese Argonfeinstruktur möchten wir nun in folgender Weise

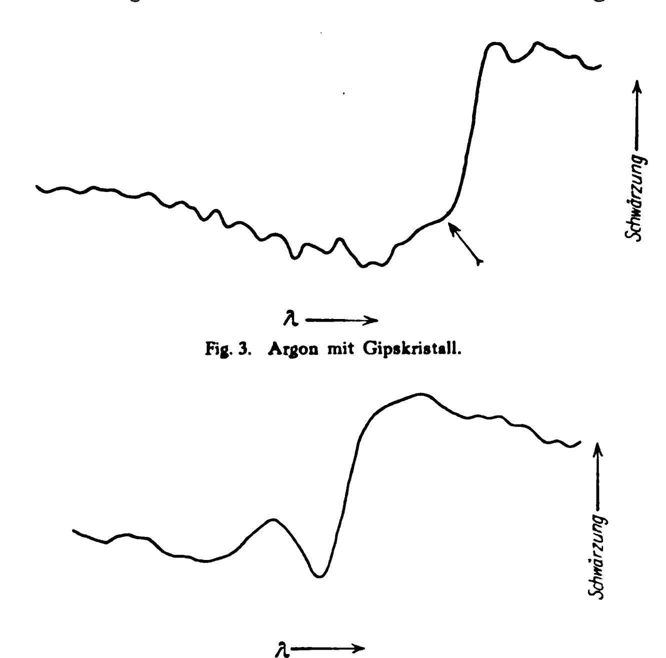



**Fig. 3. Argon mit Gipskristall.**

**Fig. 4. Argon mit Kalkspathkristall.**

deuten. Durch Strahlungsabsorption wird das *K*-Elektron in eine „optische" Bahn an der Peripherie des Atoms übergeführt; die verschiedenen möglichen optischen Bahnen entsprechen also verschiedenen Absorptionslinien, die sich in bekannter Weise an der Seriengrenze anhäufen und dort in die kontinuierliche Absorption übergehen [1]). Im vorliegenden Falle läßt sich nun die bezügliche Feinstruktur ziemlich genau angeben. Wie schon oben erwähnt wurde, ist das Kraftfeld, in dem die äußeren Elektronen eines Argonatoms, das ein *K*-Elektron verloren hat, sich bewegen, in großer

[1]) Daß in dieser Weise eine Feinstruktur der Absorptionsgrenze zustande kommen könnte, wurde schon früher von Kossel erkannt (W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 339, 1916).

Annäherung dasselbe wie dasjenige eines normalen Kaliumatoms. Die bezüglichen optischen Bahnen sind also diejenigen, welche im Kaliumspektrum zutage treten. Falls für den Übergang eines Elektrons aus dem Atominnern in eine optische Bahn dieselben Auswahlregeln gelten wie für Übergänge zwischen optischen Bahnen oder zwischen „Röntgenbahnen“ untereinander, so sind es nur $p$-Bahnen die hier in Betracht kommen. Die größte zu erwartende Energiedifferenz ist also die Differenz $2p - 3p$. Aus dem Kaliumspektrum entnehmen wir für diese Differenz 1,4 Volt, was innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem gefundenen Wert (1,7 Volt) übereinstimmt. Die übrigen $p$-Bahnen liegen zu dicht nebeneinander ($3p - 4p$ korrespondiert mit 0,5 Volt), um in diesen Versuchen getrennt werden zu können. Allerdings ist anscheinend das Auftreten der mit höheren $p$-Bahnen verknüpften linienhaften Absorption für das ganz allmähliche Abnehmen der Schwärzung nach dem Überschreiten der Nebenkante verantwortlich, was dieser Kante ihr unscharfes Aussehen verleiht. Die Genauigkeit unserer Messungen reicht leider nicht aus, um mit Sicherheit zugunsten einer $2p - 3p$ Differenz zu entscheiden. Es gibt nämlich noch eine Energiedifferenz im Kaliumspektrum von derselben Größenordnung, und zwar $1s - 2p$, korrespondierend mit 1,6 Volt. Wir hoffen aber diese noch offenstehende Frage in einer schon angefangenen Untersuchung des Neonabsorptionsspektrums, wo die zu erwartende Auflösung viel größer ist, entscheiden zu können. Die hier zu erwartende Feinstruktur entspricht Termdifferenzen des optischen Natriumspektrums.

Die von uns gegebene Deutung der Argonfeinstruktur kann in einem gewissen Sinne als Gegenstück zu der bekannten Kossel-Sommerfeldschen Verschiebungsregel aufgefaßt werden. Während man aber bei der letzteren aussagt, daß der Typus des Funkenspektrums dem des Bogenspektrums des vorhergehenden Elementes gleich ist, die Terme aber wegen der etwa doppelten effektiven Kernladung etwa viermal so groß sind, begegnet man im vorliegenden Falle Termdifferenzen, die denen des nächst höheren Elementes genau gleich sind.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, etwas über die bei Kalium und Chlor beobachtete Feinstruktur zu sagen. Angesichts unserer Resultate bei Argon muß man hier Übergänge von zwei Elektronen zu gleicher Zeit wohl ganz ausschließen. Daß sich eine Art quasi-optische Bahnen mit Energiedifferenzen von 15 Volt (Chlor) oder 26 Volt (Kalium) ausbilden würden, ist wohl sehr unwahrscheinlich. Es scheint jedenfalls, daß die gewöhnlich auftretende Feinstruktur, wie sie jetzt wieder bei Chlor und Kalium gefunden wurde, durch die Anwesenheit des Atoms im Molekular- oder

Kristallverband bedingt ist. Die von Frl. Chamberlain beobachtete Reduktion der bestrahlten Substanz und die dadurch bedingte Mehrfachheit der Absorptionskante, entsprechend den verschiedenen im Präparat vorhandenen chemischen Verbindungen, kann aber im vorliegenden Falle die gefundene Feinstruktur nicht erklären. Im Falle des Kaliums könnte man eine Reduktion vom Kaliumion zum Kaliumatom erwarten. Dies würde aber eine Nebenkante zu der weichen Seite der Hauptkante ergeben. In der Tat scheint auf der Photometerkurve eine Absorptionslinie an der entsprechenden Stelle angedeutet zu sein. Die viel stärker ausgeprägte Nebenkante zu der harten Seite der Hauptkante muß jedoch sicher anders erklärt werden. Wir möchten über das Auftreten derartiger Feinstrukturen versuchsweise folgendes sagen. Wenn ein Elektron aus dem Atominnern entfernt wird, werden die Elektronen der äußeren Schalen sich dadurch in einem anderen Kraftfeld befinden (die effektive Kernladungszahl wird größer). Die Schalen werden sich durch eine Kontraktion dem neuen Kraftfeld fügen, und die dadurch gewonnene Arbeit kommt der Ablösungsarbeit des abgetrennten Elektrons zugute. Im Falle des freien Atoms ist die Neuordnung der äußeren Elektronenschalen und der damit verknüpfte Energiegewinn beim Entfernen eines inneren Elektrons eindeutig bestimmt. Falls das Atom sich aber im Molekül- oder Kristallverband befindet, wo die äußeren Elektronenschalen sich wechselseitig sehr stark beeinflussen, ist es jedenfalls denkbar, daß diese äußeren Schalen sich beim Entfernen eines inneren Elektrons noch in mehr als einer Weise neuordnen können, was sich dann in verschiedenen Ablösungsarbeiten des inneren Elektrons, also im Auftreten einer Feinstruktur der Absorptionskante äußern würde.

Groningen, Natuurk. Laborat. d. Rijksuniversiteit, April 1926.

# Eine graphische Methode zur Darstellung und Auffindung spektraler Gesetzmäßigkeiten.

Von **E. Madelung** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 17. April 1926.)

Man benutze folgendes Koordinatensystem (siehe Figur):

Abszisse: äquidistante $\nu$-Skale,

Ordinate: Längen proportional $\frac{1}{n^2}$ ($n$ ganze Zahl).

In dieses System trage man die Linien eines Spektrums ein, entsprechend ihrer Wellenzahlen $\nu$ und (falls bekannt) ihrer Seriennummer $n$ (Hauptquantenzahl).

Die so gezeichneten Punkte liegen dann für eine Serie auf einer mehr oder weniger schwach gekrümmten Kurve, auf einer Geraden, falls

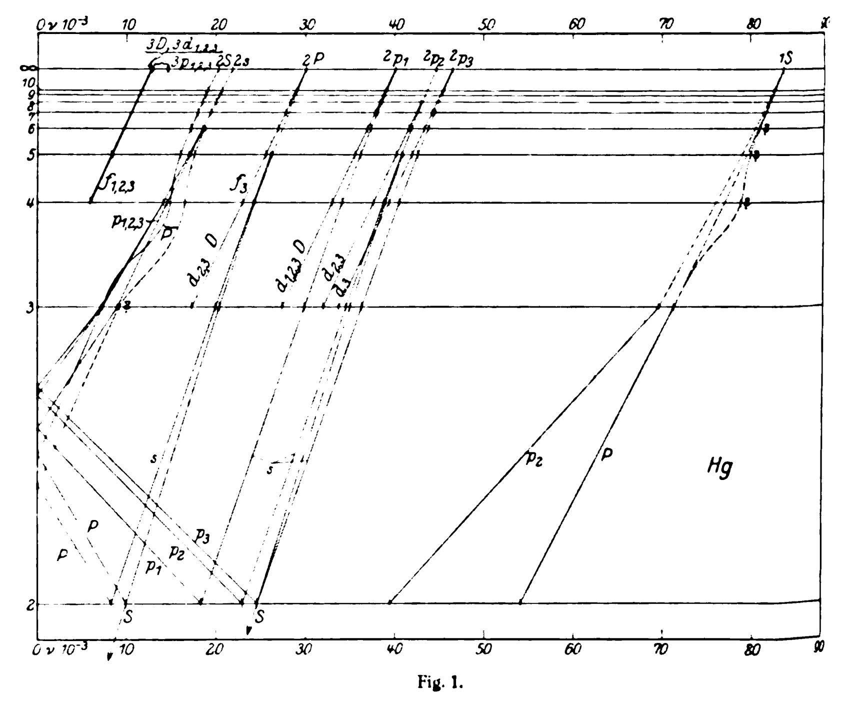



Fig. 1.

der Laufterm wasserstoffähnlich ist. Der feste Term (Ende der Serie) liegt an der Schnittstelle der Kurve mit der Grenze ($n = \infty$) des Schemas. Die Neigung der Tangente in diesem Punkte ist für Bogen-

linien proportional der Rydbergkonstanten, für Funkenlinien vierfach, neunfach usw. so groß.

Als Beispiel gebe ich in der Figur das Hg-Bogenspektrum mit Benutzung der Daten aus Paschen-Götze (Springer 1922).

Die Darstellung läßt die allgemeine Struktur einfacher Spektren übersichtlich erkennen. Sie ist daher geeignet für Übersichts- sowie pädagogische Zwecke. Auch zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten scheint sie verwendbar zu sein. Wie jede graphische Darstellung, trägt die vorliegende nicht der Meßgenauigkeit Rechnung. Gegenüber der Darstellung nach Bohr und Grotrian leistet sie weniger und mehr. Sie bezweckt und erreicht etwas anderes.

---

# Bemerkung über einen Zusammenhang zwischen Duanes Quantentheorie der Interferenz und den de Broglieschen Wellen.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 22. April 1926.)

Die von Duane begründete Quantentheorie der Gitterinterferenz [1]) führt zwangsläufig dazu, daß ein materielles Teilchen gewisse physikalische Eigenschaften besitzt, welche eine anschauliche Deutung durch die ihm nach de Broglie zugeordnete Welle erhalten.

Nach Duane und Compton erhält man eine quantentheoretische Ableitung der Gitterinterferenzen etwa folgendermaßen. Wir betrachten ein unendliches, starres, der Einfachheit haber als eindimensional angenommenes Kristallgitter der Gitterkonstante $a$, das parallel der $x$-Achse liegt und sich in einem statischen (räumlich aperiodischen) Kraftfeld bewegt, dessen Potential nur von $x$ abhängig ist. Die Bewegung ist zu beschreiben als eine gleichförmige Translation mit überlagerten periodischen Schwingungen; die „klassische" Quantenbedingung lautet

$$\int p\,dq = n\,h,$$

wo $p$ den Impuls des Gitters in der $x$-Richtung bedeutet und die Integration über eine Periode der Schwingung zu erstrecken ist. Lassen wir das Kraftfeld unendlich schwach werden, so wird $p = \text{const}$ und

$$\int p\,dq = p\,a;$$

das Gitter kann also bei einem „Quantensprung" seinen Impuls $p$ nur um Beträge

$$\Delta p = \frac{n\,h}{a}$$

ändern.

Wir nehmen insbesondere an, daß die Masse des Gitters unendlich groß und seine Geschwindigkeit in dem benutzten Koordinatensystem gleich Null sei. Ein Quantensprung des Gitters werde erzwungen durch einen Zusammenstoß mit einem korpuskularen Teilchen (Lichtquant), dessen Impuls den Betrag $\Gamma$ besitzt; die relative Änderung von $\Gamma$ beim Stoß soll zu vernachlässigen sein. Dann gehorchen die Cosinus $\alpha$, $\alpha'$ der

[1]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 158, 1923. G. Breit, ebenda **9**, 238, 1923. A. H. Compton, ebenda **9**, 359, 1923. P. S. Epstein und P. Ehrenfest, ebenda **10**, 133, 1924.

Winkel zwischen $\Gamma$ und $x$ vor und nach dem Stoß zufolge der obigen Quantenvorschrift der Interferenzgleichung

$$\alpha - \alpha' = \frac{\lambda n}{a},$$

wo $\lambda$ durch

$$\Gamma \lambda = h$$

gegeben ist. Das ist für $\frac{h\nu}{c} = \Gamma$ gerade die Wellenlänge zur Lichtfrequenz $\nu$.

Wir wollen aber unsere Aufmerksamkeit auf die Tatsache lenken, daß bei der Ableitung der Interferenzgleichung die Annahme, daß das stoßende Teilchen ein Lichtquant sei, nicht benutzt wurde; die Ursache der Interferenzen liegt nach dieser Auffassung nicht eigentlich im Lichtquant, sondern allein im Gitter. Da auch beim Zusammenstoß mit einem materiellen Teilchen das Gitter nur gequantelte Impulsbeträge aufnehmen kann, so zeigt auch ein solches Teilchen Interferenzeigenschaften, wie die ihm durch $\Gamma\lambda = h$ zugeordnete Welle der Länge $\lambda$.

Wir fragen endlich, welche Frequenz $\nu$ die Welle besitzen muß, damit die Zuordnung von Teilchen und Welle relativistisch invariant wird. Die Transformationsgleichung

$$\frac{1}{\lambda'} = \frac{\frac{1}{\lambda} - \frac{v}{c^2}\nu}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

führt mit $\Gamma\lambda = h$ zu

$$\Gamma' = \frac{\Gamma - \frac{v}{c^2} h\nu}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

woraus

$$h\nu = E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}$$

folgt. Durch die Gleichungen $\Gamma\lambda = h$ und $h\nu = E$ sind aber die de Broglieschen Wellen gegeben [1]).

Wir haben bei den Erörterungen des vorigen Paragraphen die klassische Quantenbedingung $\int p\,dq = nh$ benutzt; es soll jetzt erläutert werden, wie das Problem sich in der Quantenmechanik darstellt. Da die Koordinate eines der Gitterpunkte, durch die wir die Lage des

---

[1]) W. Elsasser, Naturwiss. **13**, 711, 1925, hat versucht, gewisse experimentelle Erfahrungen als Interferenz von Elektronenstrahlen an einem Kristallgitter zu deuten.

Gitters bezeichnen können, nicht periodisch von der Zeit abhängt, ist sie nicht in Matrizenform darzustellen, sondern erfordert einen allgemeineren Formalismus zu ihrer Behandlung. Die Aufgabe, den Matrizenformalismus derart zu verallgemeinern, daß auch mit beliebigen nichtperiodischen Bewegungen bzw. Koordinaten gerechnet werden kann, ist von Born und Wiener[1]) und von Dirac[2]) gelöst worden. Insbesondere hat Dirac gezeigt, wie aus dem Rechnen mit Wirkungs- und Winkelvariablen $J$, $w$ die ursprünglichen Regeln der Matrizentheorie abzuleiten sind. (Unabhängig war diese Ableitung auch dem Verfasser sowie einigen anderen deutschen Kollegen bekannt.)

Wir sagen, daß die Symbole $p_k$, $q_k$ ($k = 1, 2 \ldots f$), welche analytische, d. h. durch Multiplikationen und Additionen definierte Funktionen der Symbole $\alpha_k$, $\omega_k$ bedeuten sollen, durch eine kanonische Transformation[3]) mit den $\alpha_k$, $\omega_k$ zusammenhängen, wenn aus den kanonischen Vertauschungsregeln

$$\alpha_k \omega_l - \omega_l \alpha_k = \delta_{kl} \frac{h}{2\pi i}, \quad \alpha_k \alpha_l - \alpha_l \alpha_k = \omega_k \omega_l - \omega_l \omega_k = 0 \quad (1)$$

für die $\alpha_k$, $\omega_k$ die gleichen Vertauschungsregeln für die $p_k$, $q_k$ folgen (bzw. umgekehrt). Ein Problem mit vorgegebener Hamiltonscher Funktion[4]) $H(p, q)$ lösen, heißt eine kanonische Transformation angeben, welche $H(p, q)$ zu einer Funktion der $\alpha$ allein (ohne die $\omega$) macht.

Ist etwa $H = \frac{1}{2} p^2$ (Translation), so führt der Ansatz

$$p = g(\alpha), \quad q = f(\alpha)\,\omega + \varphi(\alpha)$$

gewiß zu $H = H(\alpha)$. Die Transformation ist kanonisch, wenn[5])

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} f(\alpha)\, g'(\alpha) = \frac{h}{2\pi i}$$

oder

$$f(\alpha)\, g'(\alpha) = 1$$

---

[1]) M. Born und N. Wiener, ZS. f. Phys. **36**, 174, 1926.

[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 561, 1926.

[3]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

[4]) Wir nehmen der Einfachheit halber ausdrücklich an, daß die Hamiltonsche Funktion nicht explizit von der Zeit abhängt.

[5]) Wir erinnern an die aus (1) folgenden Beziehungen

$$g(\alpha)\,\omega - \omega\, g(\alpha) = \frac{h}{2\pi i} g'(\alpha),$$

$$g(\omega)\,\alpha - \alpha\, g(\omega) = \frac{-h}{2\pi i} g'(\omega).$$

ist. Man erkennt Übereinstimmung mit klassischen Formeln. Die Funktionen $g(\alpha)$ und $\varphi(\alpha)$ bleiben beliebig (wie in der klassischen Theorie); wählt man z. B. $g(\alpha) = \alpha$, so wird $H = \frac{1}{2}\alpha^2$, $q = \omega$.

Eine Funktion $f(\alpha, \omega)$ wird nach Born und Wiener und Dirac reell oder hermitisch genannt, wenn sie ungeändert bleibt bei Ersatz von $i$ durch $-i$ (Übergang zu konjugiert komplexen Zahlen) und Umkehrung der Reihenfolge aller Multiplikationen. Die Darstellung der geradlinigen Bewegung wird reell in der Form

$$p = g(\alpha), \quad q = \tfrac{1}{2}\big(f(\alpha)\,\omega + \omega\, f(\alpha)\big) + \varphi(\alpha)$$

mit reellen $g, f, \varphi$. Für $g = \sqrt{2\alpha}$ erhält man die Lösung in der von Born und Wiener angegebenen Form.

Bei der Ableitung der Matrizentheorie können wir $f = 1$ annehmen; die Verallgemeinerung für $f > 1$ ergibt sich von selbst. Es sei

$$f(\alpha, \omega) = \sum_\tau a_\tau(\alpha)\, e^{2\pi i \tau \omega}, \quad e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!};$$

$$g(\alpha, \omega) = \sum_\tau b_\tau(\alpha)\, e^{2\pi i \tau \omega}, \quad \tau = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots$$

Dann wird das Produkt $fg$ gleich

$$f(\alpha, \omega)\, g(\alpha, \omega) = \sum_\tau c_\tau(\alpha)\, e^{2\pi i \tau \omega},$$

wobei die $c_\tau(\alpha)$ sich nach dem Heisenbergschen Multiplikationsgesetz bestimmen:

$$c_\varrho(\alpha) = \sum_\tau a_\tau(\alpha)\, b_{\varrho - \tau}(\alpha - \tau h). \tag{2}$$

Es gilt nämlich

$$e^{2\pi i \tau \omega}\, \varphi(\alpha) = \varphi(\alpha - \tau h)\, e^{2\pi i \tau \omega}, \tag{3}$$

wie aus [1])

$$e^{2\pi i \tau \omega}\, \alpha = (\alpha - \tau h)\, e^{2\pi i \tau \omega},$$

$$e^{2\pi i \tau \omega}\, \alpha^m = (\alpha - \tau h)^m\, e^{2\pi i \tau \omega}$$

folgt. Die oben ausgesprochene Bedingung dafür, daß $f(\alpha, \omega)$ hermitisch sei, erhält die Form

$$a_\tau(\alpha) = \tilde{a}_{-\tau}(\alpha - \tau h), \tag{4}$$

wenn $\sim$ die konjugiert komplexe Größe bedeutet; das ist die bekannte Bedingung für den hermitischen Charakter der der Funktion $f$ zugeordneten Matrix

$$\big(a(\alpha;\, n\, m)\big) = \big(a_{n-m}(\alpha + n h)\big). \tag{5}$$

---

[1]) Vgl. die Anmerkung S. 378.

Die Bohrsche Frequenzbedingung erhält man aus der Definition

$$\dot{f} = \frac{2\pi i}{h}(Hf - fH) \tag{6}$$

wegen (3) in der Form

$$\dot{f} = 2\pi i \sum_{\tau} a_{\tau}(\alpha) \frac{H(\alpha) - H(\alpha - \tau h)}{h} e^{2\pi i \tau w}. \tag{7}$$

Die Begründung für (6) liegt darin, daß $t$ als die konjugierte Größe zu $H$ definiert wird.

Übrigens besteht mit der Definition

$$e^{x,y} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n y^n}{n!}$$

die von Pauli gefundene Beziehung

$$\psi = e^{2\pi i \tau \frac{\partial H}{\partial \alpha} t} = e^{2\pi i \frac{H(\alpha) - H(\alpha - \tau h)}{h}, t};$$

man beweist sie am einfachsten durch die Bemerkung, daß die linke Seite offenbar ebenso, wie die rechte nach (7), der Differentialgleichung

$$\frac{d\psi}{dt} = \frac{2\pi i}{h}\big(H(\alpha) - H(\alpha - \tau h)\big)\psi$$

genügt, durch welche $\psi$ bis auf einen von $t$ unabhängigen Faktor festgelegt ist.

Nach der Besprechung der translatorischen und der periodischen Bewegung bietet die aus beiden zusammengesetzte Bewegung unseres starren Kristallgitters im statischen Kraftfeld nichts Neues mehr. Denken wir uns die Gitterpunkte elektrisch geladen, so wird das Gitter infolge der Schwingungen Licht emittieren; da die Beschleunigung des Gitters rein periodisch ist, besitzt die Strahlung ein Linienspektrum. Die Emission des Lichtes muß in Quanten $h\nu$ erfolgen. Daß die dabei eintretenden Impulsänderungen im Grenzfall eines unendlich schwachen Kraftfeldes in der Tat die oben aus der klassischen Quantenbedingung abgeleitete Größe besitzen, folgt aus der Tatsache, daß für diesen Grenzfall

$$p = \frac{\alpha}{a}, \quad x = \omega a$$

eine quantenmechanische Darstellung der translatorischen Bewegung gibt, und daß in unmittelbarer Nähe dieses Grenzfalls (sehr schwaches Kraft-

feld) die so eingeführten $\alpha$, $\omega$ gerade Wirkungs- und Winkelvariable in richtiger Normierung sind. —

Es sei nachträglich noch hervorgehoben, daß die Formeln (2), (7) sofort auch auf Fouriersche Integrale statt Reihen zu übertragen sind; mit

$$f = \int_\tau d\tau \,.\, a_\tau(\alpha)\, e^{2\pi i \tau \omega}, \quad g = \int_\tau d\tau \,.\, b_\tau(\alpha)\, e^{2\pi i \tau \omega}$$

wird

$$f g = \int_\tau d\tau \,.\, c_\tau(\alpha)\, e^{2\pi i \tau \omega},$$

$$c_\tau(\alpha) = \int_\sigma d\sigma \,.\, a_\sigma(\alpha)\, b_{\tau-\sigma}(\alpha - \sigma h);$$

$$\dot{f} = 2\pi i \int_\tau d\tau \,.\, a_\tau(\alpha)\, \frac{H(\alpha) - H(\alpha - \tau h)}{h}\, e^{2\pi i \tau \omega}.$$

Ähnliche Ergebnisse erhalten wir, wenn wir Funktionen der Form

$$\left.\begin{aligned} f &= \sum_\tau a_\tau(\alpha)\, e^{2\pi i \tau \omega} + \int_\sigma d\sigma \,.\, A_\sigma(\alpha)\, e^{2\pi i \sigma \omega}, \\ g &= \sum_\tau b_\tau(\alpha)\, e^{2\pi i \tau \omega} + \int_\sigma d\sigma \,.\, B_\sigma(\alpha)\, e^{2\pi i \sigma \omega} \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

betrachten. Von solcher Gestalt werden z. B. die Beschleunigungen beim Wasserstoffatom sein. Es scheint zunächst verwunderlich, daß auch für solche Werte der Wirkungsvariablen, die den dauernd beim Kern verbleibenden Bahnen („Ellipsen") entsprechen, die Beschleunigung einen aperiodischen, auf die Hyperbelbahnen bezüglichen Anteil besitzen soll. Wir möchten darin jedoch eine wichtige Bestätigung des von Born und dem Verfasser[1]) aus einer quantentheoretischen Erörterung des Ramsauereffekts gezogenen Schlusses erblicken, daß die „Bewegung" eines Elektrons, soweit sie definierbar ist, nicht in symmetrischer Weise durch Emissions- und Absorptionsamplituden bestimmt wird, sondern durch die Emissionsamplituden allein[2]).

---

[1]) M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **33**, 479, 1925.

[2]) Diese Behauptung gilt auch für die klassische Theorie. Ein Oszillator im Ruhezustand besitzt kein Emissions-, wohl aber ein Absorptionsspektrum; entsprechend verhält sich eine zufällig entartete Bahn eines im allgemeinen nicht entarteten Systems (im gewöhnlichen Sinne der Definition). Bei einer nicht entarteten mehrfach periodischen Bahn sind Emissions- und Absorptionsspektrum klassisch einander gleich, so daß man auch hier die Bewegung als allein durch das erstere bestimmt auffassen kann.

Das Produkt der Funktionen (11) besitzt wieder die gleiche Form. Es wird nämlich

$$fg = \sum\sum + \int\int$$
$$+ \sum_{\tau}\int_{\sigma} d\sigma \left\{A_{\sigma}(\alpha)\, b_{\tau}(\alpha - \sigma h) + a_{\tau}(\alpha)\, \beta_{\sigma}(\alpha - \tau h)\right\} e^{2\pi i(\sigma+\tau)\omega},$$

und das gemischte Glied $\sum\int$ ist von der Gestalt

$$\int_{\sigma} d\sigma \,.\, C_{\sigma}^{*}(\alpha)\, e^{2\pi i\sigma\omega}.$$

Der Umstand, daß dieses gemischte Glied keinen Beitrag zu dem periodischen Anteil des Produktes $fg$ liefert, macht verständlich, daß man diese periodischen Anteile von $f$, $g$ usw. aus den Bewegungsgleichungen berechnen kann, ohne die aperiodischen Anteile zu berücksichtigen[1]; dagegen kann es nicht möglich sein, umgekehrt die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen zwei Hyperbelbahnen ohne Berücksichtigung der periodischen Bewegungen zu bestimmen.

Göttingen, Inst. f. theor. Physik.

---

[1]) Vgl. W. Pauli jr., ZS. f. Phys. P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **110**, 561, 1926.

# Über kanonische Transformationen in der Quantenmechanik.

Von **P. Jordan** in Göttingen.

(Eingegangen am 27. April 1926.)

Es wird ein Beweis der von Born, Heisenberg und dem Verfasser geäußerten Vermutung gegeben, daß die allgemeinsten kanonischen Transformationen in der Form $P_k = S p_k S^{-1}$, $Q_k = S q_k S^{-1}$ dargestellt werden können. Ferner wird gezeigt, daß für Punkttransformationen die klassischen Formeln unverändert bleiben.

Eine kanonische Transformation $P, Q \rightarrow p, q$, wobei die $P, Q$ darzustellen sind als analytische, d. h. durch Additionen und Multiplikationen definierte Funktionen der $p, q$, ist in der Quantenmechanik als kanonisch anzusehen [1]), wenn aus der Gültigkeit der kanonischen Vertauschungsregeln

$$p_k q_e - q_e p_k = \delta_{ke} \frac{h}{2\pi i}, \quad p_k p_e - p_e p_k = q_k q_e - q_e q_k = 0 \tag{1}$$

für die $p, q$ dieselben Vertauschungsregeln für die $P, Q$ folgen (bzw. umgekehrt). Wir wollen hier einen Beweis der Vermutung [2]) mitteilen, daß die allgemeinste kanonische Transformation in der Gestalt

$$P_k = S p_k S^{-1}, \quad Q_k = S q_k S^{-1} \tag{2}$$

geschrieben werden kann, die offenbar umgekehrt stets kanonisch ist [3]). Vorweg bemerken wir: Wenn zwei Transformationen (mit $S = S_1$ und $S = S_2$) in der Form (2) darzustellen sind, so ist die durch die Aufeinanderfolge der beiden Transformationen entstehende Transformation gewiß auch von der Form (2) (mit $S = S_1 S_2$). Deshalb genügt es, zu zeigen, daß in der Form (2) eine Transformation mit folgenden Eigenschaften darzustellen ist:

a) $P_1 = P_1(p, q)$ ist eine beliebig gegebene Funktion.

b) Ist eine der Größen $p_2$ bis $p_f$, $q_2$ bis $q_f$ mit $P_1$ vertauschbar, so bleibt sie bei der Transformation ungeändert.

c) Ist $P_1 q_1 - q_1 P_1 = \frac{h}{2\pi i}$, so bleibt $q_1$ bei der Transformation ungeändert.

Jede kanonische Transformation kann aus (höchstens) $f$ Transformationen dieses Typs zusammengesetzt werden.

---

[1]) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **35**, 557, 1926.

[2]) Dieselben, a. a. O.

[3]) Eine andersartige wichtige Darstellung der kanonischen Transformationen hat Herr Wentzel aufgefunden.

Nun ist $P_1$ dann und nur dann mit einer der Größen $p_2, \ldots, p_f$; $q_2, \ldots, q_f$ vertauschbar, wenn $P_1$ von der konjugierten Größe unabhängig ist; deshalb hat (2) die Eigenschaft b), wenn $S$ nur diejenigen dieser Größen als Argument enthält, die auch in $P_1$ vorkommen. Ferner gilt

$$P_1 q_1 - q_1 P_1 = \frac{h}{2\pi i}$$

dann und nur dann, wenn

$$P_1 - p_1 = \frac{h}{2\pi i} R$$

von $p_1$ unabhängig ist. Die Differentialgleichung

$$R S + \frac{\partial S}{\partial q_1} = 0 \tag{3}$$

kann aber gewiß gelöst werden, indem man für $S$ eine Potenzreihe ansetzt, welche keine der Größen $p_1, p_2, \ldots, p_f$ und $q_2, \ldots, q_f$ als Argumente enthält, die nicht auch in $R$ enthalten sind. Das so bestimmte $S$ liefert eine Transformation der Eigenschaften a), b), c), und zwar der Eigenschaft a) deshalb, weil

$$P_1 = S p_1 S^{-1} = p_1 - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial S}{\partial q_1} S^{-1} = p_1 + \frac{h}{2\pi i} R \tag{4}$$

wird [1]), wie verlangt wurde.

Diese Feststellung gibt zugleich den Beweis, daß ein nichtentartetes System durch die matrizenmäßige Formulierung der Bewegungsgleichungen (bis auf Phasenkonstanten) eindeutig festgelegt ist; denn aus dem Ansatz (2) ist nur eine einzige Lösung des Problems zu gewinnen (Hauptachsentransformation).

Die Gleichung (3) kann übrigens leicht explizite gelöst werden für den Fall, daß $R$ von $q_1$ unabhängig ist. Dann ist nämlich mit der Definition

$$e^{x,y} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n y^n}{n!} \tag{5}$$

offenbar

$$S = e^{-R, q_1} \tag{6}$$

eine Lösung der verlangten Eigenschaften. Von dieser Bemerkung können verschiedene Anwendungen und Verallgemeinerungen gemacht werden.

---

[1]) Wir erinnern an die aus (1) folgenden Formeln

$$f(\alpha)\omega - \omega f(\alpha) = \frac{h}{2\pi i} f'(\alpha);$$

$$f(\omega)\alpha - \alpha f(\omega) = \frac{-h}{2\pi i} f'(\omega).$$

Man formuliert das Integrationsproblem so, daß die Hamiltonsche Funktion $H = H(p, q)$ (die von der Zeit nicht explizite abhängen möge) durch eine kanonische Transformation $p, q \rightarrow \alpha, \omega$ in $H = H(\alpha)$ übergeführt werden soll. Die Zeit $t$ wird dann als konjugierte Größe zu $H$ definiert. Man kann aus einem beliebigen System $\alpha_k$, $\omega_k$ sogleich ein anderes $\beta_k$, $\mu_k$ bilden, bei welchem $\beta_1 = H$, $\mu_1 = t$ ist. Dazu hat man nach dem Gesagten nur in (6)

$$\frac{h}{2\pi i} R = H(\alpha) - \alpha, \quad q_1 = \omega_1$$

zu setzen. Unter Beachtung von

$$\frac{\partial S}{\partial \omega_1} = -R S, \quad \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} = -\frac{\partial R}{\partial \alpha_k} S \omega_1$$

erhält man die Transformation

$$\beta_k = S \alpha_k S^{-1}, \quad \mu_k = S \omega_k S^{-1}$$

in der Form

$$\left.\begin{aligned} \beta_1 &= X(\alpha), & \omega_1 &= \frac{\partial H}{\partial \alpha_1} t, \\ \beta_e &= \alpha_e, & \omega_e &= \frac{\partial H}{\partial \alpha_e} t + \mu_e; \quad e = 2, 3, \ldots, f. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Daß dies in der Tat eine kanonische Transformation ist, kann natürlich auch durch vollständige Berechnung der Vertauschungen der $\beta$, $\mu$ ohne Benutzung von $S$ festgestellt werden. Man kann (7) auch leicht so abändern, daß die Transformation vollständig hermitisch wird. Als „hermitisch" (oder „reell") wird dabei nach Born, Wiener[1]) und Dirac[2]) eine Funktion $f(\alpha, \omega)$ dann bezeichnet, wenn sie ungeändert bleibt bei Ersatz von $i$ durch $-i$ (Übergang zu konjugiert komplexen Zahlen) unter gleichzeitiger Umkehr der Reihenfolge aller Multiplikationen.

In der klassischen Theorie ist eine beliebige Punkttransformation zu schreiben als

$$Q_k = v_k(q); \quad p_k = \sum_{e=1}^{f} \frac{\partial v_e(q)}{\partial q_k} P_e. \tag{8}$$

Wir behaupten, daß das auch quantenmechanisch eine kanonische Transformation sei. Zum Beweis definieren wir die Funktion

$$e^{x_1, y_1 | x_2, y_2 | \ldots | x_f, y_f} = \sum_{n_1, n_2, \ldots, n_f = 0}^{\infty} \frac{x_1^{n_1} x_2^{n_2} \ldots x_f^{n_f} y_1^{n_1} y_2^{n_2} \ldots y_f^{n_f}}{n_1! \, n_2! \ldots n_f!}; \tag{9}$$

---

1) M. Born und N. Wiener, ZS. f. Phys. **36**, 174, 1926.
2) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **110**, 561, 1926.

mit

$$v_k - q_k = \frac{h}{2\pi i} R_k$$

setzen wir dann

$$S = e^{R_1, p_1 | R_2, p_2 | \ldots | R_f, p_f}. \tag{10}$$

Es wird

$$\frac{\partial S}{\partial p_k} = R_k S, \quad \frac{\partial S}{\partial q_k} = \sum_{e=0}^{f} \frac{\partial R_e}{\partial q_k} S p_e$$

und damit ergibt sich aus (2):

$$Q_k = q_k + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial S}{\partial p_k} S^{-1} = v_k;$$

$$P_k = S p_k S^{-1} = p_k - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial S}{\partial q_k} S^{-1} = p_k - \frac{h}{2\pi i} \sum_{e=0}^{f} \frac{\partial R_e}{\partial q_k} P_e,$$

was mit (8) gleichbedeutend ist. Es können also in der Quantenmechanik alle Punkttransformationen, z. B. Übergang zu parabolischen, elliptischen oder Polarkoordinaten, unter Benutzung der klassischen Formeln ausgeführt werden (wobei natürlich auf die Einhaltung der Reihenfolge der Multiplikationen zu achten ist).

Man macht (8) bei reellem $v_k$ hermitisch, indem man statt des obigen Ausdrucks für $p_k$ schreibt

$$p_k = \frac{1}{2} \sum_{e=1}^{f} \left\{ \frac{\partial v_e(q)}{\partial q_k} P_e + P_e \frac{\partial v_e(q)}{\partial q_k} \right\}. \tag{8'}$$

Dabei bleibt die Transformation gewiß kanonisch, weil das Variabelnsystem $p_k$, $q_k$ kanonisch bleibt, wenn man zu den $p_k$ Funktionen der $q_k$ allein addiert.

Zu den kanonischen Transformationen, deren $S$-Funktion leicht explizit anzugeben ist, gehören auch diejenigen, bei denen $P_k$, $Q_k$ Linearformen aller $p$, $q$ sind. Man erhält dann

$$S = e^{L_1, L_2}, \tag{9'}$$

wo $L_1$, $L_2$ wiederum gewisse Linearformen der $p$, $q$ sind.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

# Über Kohärenz und Konsonanz des Lichtes.

Von **M. Berek** in Wetzlar.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1926.)

## III. Interferenzen, welche durch Beugung entstehen.

Bei den Versuchsanordnungen, welche zu den im Teil II behandelten Interferenzen unter hohen Gangunterschieden führen, braucht bekanntlich der endlichen Ausdehnung der Lichtquelle nicht Rechnung getragen zu werden, da es gerade die Eigenart dieser Versuchsanordnungen ist, an jeder Stelle im Gesichtsfelde des Beobachtungsinstruments (abgesehen von dessen Aberrationen) nur solche Schwingungen zur Superposition zu bringen, die demselben Erregungszentrum entstammen. Anders bei den Versuchsanordnungen, welche Interferenzen durch Beugung erzeugen.

Es kommt uns hier nur darauf an, die Kohärenz- und Konsonanzeigenschaften zu untersuchen, um eine ausreichende Grundlage für die

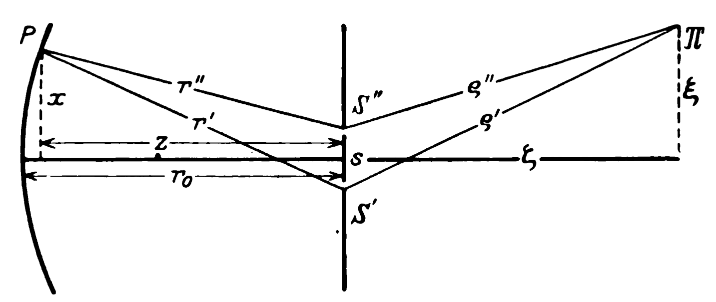



Fig. 1. Konsonanz und Dissonanz bei einem elementaren Beugungsversuch.

in einem späteren Abschnitt zu behandelnde Theorie der optischen Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte zu gewinnen; wir beschränken uns daher auf die Betrachtung eines besonders einfachen Beugungsproblems und auf elementare Art der Behandlung, also unter Vernachlässigung der Materialeigenschaften.

Gegeben seien (Fig. 1) zwei lichtdurchlässige Spalte $S'$ und $S''$ mit dem gegenseitigen Abstand $s$. Die Spaltbreite sei sehr klein gegen $s$. Die Lichtquelle nehmen wir mit Rücksicht auf die späteren Entwicklungen auf einer um die Mitte von $s$ beschriebenen Kugelfläche liegend an; der Radius dieser Kugelfläche sei $r_0$; $r_0$ sei groß gegen $s$. Ein in

der Ebene der Figur gelegenes Erregungszentrum $P$ habe die Koordinaten $x$, $z$. In einem Punkte $\Pi$ mit den Lagekoordinaten $\xi$, $\zeta$ werde die resultierende Helligkeit beobachtet.

Bedeutet $\nu$ die Anzahl der Erregungszentren, so werden in $\Pi$ $2\nu$ Schwingungen superponiert. Die momentane resultierende Intensität ist dann proportional dem in I, (9)[1]) gegebenen Ausdruck, wenn wir uns die Summation, statt über $\nu$, über $2\nu$ laufend denken. Wenn wir nun zur Mittelwertbildung über eine längere Beobachtungsdauer übergehen, so fallen in der zweiten Summe alle Kombinationen $p$, $q$ aus bis auf diejenigen, welche Schwingungen desselben Erregungszentrums betreffen. Diese Summe liefert also im Mittelwert nur $\nu$ Glieder. In der ersten Summe können wir aber auch die von demselben Erregungszentrum stammenden Anteile zusammengefaßt denken. Ziehen wir dann aus den beiden Summen das gleiche Zeichen $\sum\limits_{\nu}$ vor den ganzen Ausdruck heraus, so betrifft der auf $\sum\limits_{\nu}$ folgende Ausdruck nur noch die Wirkung der ein und demselben Erregungszentrum entstammenden Schwingungen[2]), deren Größe bereits in II, (7) berechnet vorliegt. In dieser Formel setzen wir noch $k = 1$, d. h. wir nehmen beide Spalte $S'$ und $S''$ genau gleich breit an. Die in II, (7) auftretende Wegdifferenz $\Gamma$ ist in unserem Falle (Fig. 1):

$$r' - r'' + \varrho' - \varrho''.$$

Schreiben wir

$$G = r' - r'',$$
$$\Gamma = \varrho' - \varrho'',$$

so ist also in II, (7) $\Gamma$ durch $G + \Gamma$ zu ersetzen. Wir erhalten so für die resultierende Helligkeit in $\Pi$:

$$H \sim \sum_{\nu} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} 2\, i_\lambda\, d\lambda \left\{ 1 + e^{-\alpha \frac{G+\Gamma}{c}} \frac{1 - e^{-2\alpha\left(\mathfrak{T} - \frac{G+\Gamma}{c}\right)}}{1 - e^{-2\alpha\mathfrak{T}}} \delta \frac{1}{0} \cos 2\pi \frac{G+\Gamma}{\lambda} \right\} \quad (1)$$

worin

$$\left.\begin{aligned} G &= \sqrt{z^2 + \left(x + \frac{s}{2}\right)^2} - \sqrt{z^2 + \left(x - \frac{s}{2}\right)^2}, \\ \Gamma &= \sqrt{\zeta^2 + \left(\xi + \frac{s}{2}\right)^2} - \sqrt{\zeta^2 + \left(\xi - \frac{s}{2}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

---

[1]) I (9) bedeutet: Teil I, Formel (9).

[2]) Gesetz von der Addition der Helligkeiten beim Zusammenwirken voneinander unabhängiger Erregungszentren.

Betrachten wir nun in (1) den Anteil, welcher die Größen $\alpha$, $c$, $\mathfrak{T}$ enthält und die Kohärenzeigenschaften der ein und demselben Erregungszentrum entstammenden Schwingungen berücksichtigt. Bei den zur Darstellung von Beugungserscheinungen in Frage kommenden Versuchsanordnungen handelt es sich immer um so kleine Wegdifferenzen $G + \Gamma$, daß $\alpha \frac{G + \Gamma}{c}$ außerordentlich wenig von 0 verschieden wird, wenn wir für $\alpha$ den aus der elektromagnetischen Theorie folgenden Wert für die Dämpfung der Schwingungen eines Oszillators zugrunde legen; erst recht gilt dies, wenn es sich um erzwungene Schwingungen ($\alpha$, innerhalb der Zeit $\mathfrak{T}$, gleich Null) handeln sollte. Aber ferner ist auch immer bei den hier in Frage kommenden Versuchsanordnungen $\frac{G + \Gamma}{c}$ äußerst klein gegenüber $\mathfrak{T}$; daher reduziert sich der ganze in Frage stehende Faktor mit einer außerordentlich weitgehenden Annäherung in allen Gliedern der Summe auf den Wert 1, d. h. für die Art von Interferenzen, welche durch Beugung entstehen, scheiden, wenigstens soweit es sich um die üblichen Versuchsanordnungen handelt, alle Auswirkungen der besonderen Eigenschaften des Lichtmechanismus bis auf die Größe $\lambda$ vollkommen aus. Die durch Beugung erzeugten Interferenzen sind damit lediglich Konsonanz- bzw. Dissonanzphänomene einer Vielheit von inkohärenten Erregungszentren. So erst finden sowohl die übliche Durchführung dieser Probleme auf der klassischen Basis, insbesondere die Verwendung des Ansatzes

$$\varphi = A \cos 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{r}{\lambda} - \delta\right)$$

mit zeitlich konstantem $A$ und $\delta$, sowie der Umstand, daß wir bei der Behandlung dieser Probleme die zeitlichen Veränderungen des Polarisationszustandes ganz außer acht lassen können, ihre Begründung.

Man kann also aus solchen Versuchen keine irgendwie bündigen Schlüsse im Hinblick darauf ziehen, ob eine Möglichkeit oder Berechtigung dafür besteht, quantentheoretische oder atomtheoretische Vorstellungen, welche die Emission des Lichtes betreffen, auch der Fortpflanzung des Lichtes zugrunde zu legen[1]). Die hier in Frage kommenden Erscheinungen verhalten sich praktisch so, als ob die Verweilzeit unendlich groß wäre und im Äther erzwungene Schwingungen bestünden.

---

[1]) Vgl. hierzu W. Gerlach und A. Landé, ZS. f. Phys. **36**, 169—173, 1926.

Wir können jetzt also in (1) den Faktor, der die Größen $\alpha$, $c$, $\mathfrak{T}$ enthält, bis einschließlich $\delta \frac{1}{0}$ gleich 1 setzen. $\sum_{\nu} \cdots$ können wir dann durch das Doppelintegral $\iint dx\,dy \ldots$ ersetzen, da die Lichtquelle, selbst wenn sie sehr klein ist, noch immer als sehr groß gegenüber der Ausdehnung eines einzelnen Erregungszentrums anzusehen ist. Da ferner die Wirkung der ganzen Lichtquelle sich für den Punkt $\Pi$ praktisch reduziert auf die Wirkung eines sehr schmalen Streifens der Lichtquelle zu beiden Seiten der Zeichenebene der Fig. 1, so genügt es, $\int_{x_1}^{x_2} dx \ldots$ zu betrachten. Setzen wir $i_\lambda$ längs $x_2 - x_1$ konstant, so können wir den ersten Teil des Integrals $\int dx \ldots$ ohne weiteres ausführen und erhalten:

$$H \backsim (x_2 - x_1) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \, d\lambda + \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \, d\lambda \int_{G_1}^{G_2} \cos 2\pi \frac{G + \Gamma}{\lambda} \cdot \frac{\partial G}{\partial x} \cdot d\,G. \tag{3}$$

Da nun nach Voraussetzung $s$ klein gegen $r_0 = \sqrt{z^2 + x^2}$ ist, so folgt aus (2):

$$G = \frac{s\,x}{r_0} \quad \text{und} \quad \frac{\partial G}{\partial x} = \frac{s}{r_0}. \tag{4}$$

Wir erhalten also statt (3):

$$\left.\begin{aligned} H \sim (x_2 - x_1) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \, d\lambda \\ + \frac{r_0}{\pi s} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i_\lambda \, \lambda \cos \pi \frac{G_2 + G_1 + 2\Gamma}{\lambda} \sin \pi \frac{G_2 - G_1}{\lambda} \, d\lambda. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Der erste Teil hierin gibt diejenige Helligkeit, die bei vollkommener Dissonanz der innerhalb $x_2 - x_1$ liegenden Erregungszentren bestehen würde, der zweite Teil trägt der Modifikation der Helligkeit Rechnung zufolge der totalen Kohärenz der ein und demselben Erregungszentrum entstammenden Schwingungen, sowie zufolge der partiellen oder totalen Konsonanz der Vielheit von inkohärenten Erregungszentren. Und zwar haben wir es mit der Überlagerung von zwei Konsonanz- bzw. Dissonanzphänomenen zu tun: Halten wir vorübergehend $G_2 + G_1 + 2\Gamma$ und $G_2 - G_1$ konstant, so ergibt die Integration das Dissonanzphänomen zufolge der Nichtmonochromasie der Lichtquelle; setzen wir vorübergehend $G_2 + G_1 + 2\Gamma$ und $\lambda$ konstant, so ergibt $\sin \pi \frac{G_2 - G_1}{\lambda}$

eine Periodizität in bezug auf $G_2 - G_1 = \frac{s}{r_0}(x_2 - x_1)$, d. h. das Dissonanzphänomen der Lichtquellengröße. Die Periodizität der Interferenzen in der Beobachtungsebene $\zeta = \text{const}$ ergibt sich schließlich, wenn wir $\cos \pi \frac{G_2 + G_1 + 2\Gamma}{\lambda}$ unter Konstanthalten von $G_2$, $G_1$ und $\lambda$ betrachten.

Berechnen wir jetzt den Grad der Konsonanz für alle von $S'$, $S''$ ausgehenden, in $\Pi$ superponierten Schwingungen. Das Dissonanzphänomen des Spektralbereiches $\lambda_2 - \lambda_1$ interessiert uns vorläufig nicht. Wir beschränken uns vielmehr formal auf die Betrachtung eines kleinen Bereiches $\Delta\lambda$, der indes in praxi wegen der Kleinheit der bei diesen Versuchsanordnungen in der Regel in Frage kommenden Gangunterschiede gar nicht besonders klein bemessen zu werden braucht. Man kann dann bei beliebigem $G_1$ und $G_2$, wenigstens solange $s > \frac{\lambda}{2}$ ist, in einer beliebigen, von $s$ hinreichend weit entfernten Beobachtungsebene $\zeta = \text{const}$ immer zwei solche Punkte $\Pi$ mit endlicher Koordinate $\xi$ finden, für die $\cos \pi \frac{G_2 + G_1 + 2\Gamma}{\lambda} = +1$ bzw. $= -1$ wird. Es ist also

$$(\Delta H)_{\max} - (\Delta H)_{\min} = \frac{2 r_0}{\pi s} i \,.\, \lambda \,.\, \Delta\lambda \left| \sin \pi \frac{G_2 - G_1}{\lambda} \right|,$$

$$(\Delta H)_{\max} + (\Delta H)_{\min} = 0,$$

$$H_{\text{diss}} = (x_2 - x_1)\, i\, \Delta\lambda.$$

Also wird gemäß I, (3):

$$\underset{(x_\nu)}{\text{Koh}} \,.\, \underset{(x_2 - x_1)}{\text{Kon}} \equiv \text{Kon} = \frac{\left| \sin \pi \frac{s}{\lambda} \frac{x_2 - x_1}{r_0} \right|}{\pi \frac{s}{\lambda} \frac{x_2 - x_1}{r_0}}\,. \tag{6}$$

worin $\lambda$ eine mittlere Wellenlänge innerhalb des benutzten Spektralbereiches ist. Der Grad der Konsonanz ändert sich also, für $x_2 - x_1 = 0$ mit 1 anfangend, periodisch, aber mit einer gemäß $\frac{1}{\pi} \frac{\lambda}{s} \frac{r_0}{x_2 - x_1}$ abnehmenden Amplitude (Fig. 2). Dem entspricht $\left(\text{für } s > \frac{\lambda}{2}\right)$ mit wachsender Lichtquellengröße ein periodisches Verschwinden und Wieder-

erscheinen der Interferenzen. Da diese Erscheinung[1]) schon von Ch. Fabry[2]) näher diskutiert worden ist, können wir uns ein weiteres Eingehen hierauf ersparen.

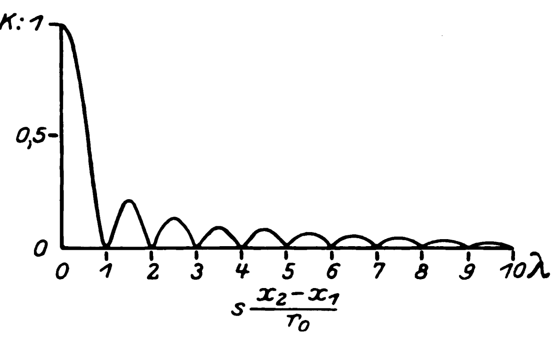



Fig. 2. Darstellung von Formel (6).

Die Formel (6) enthält nun außer der Wellenlänge des Lichtes nichts mehr, was unmittelbar auf Eigenschaften der Lichtquelle bezogen werden

[1]) Sie darf nicht verwechselt werden mit jenen Phänomenen, die von A. Winkelmann [Ann. d. Phys. (4) **27**, 905—954, 1908] und H. Weisel [Ann. d. Phys. (4) **33**, 995—1031, 1910] eingehend theoretisch und experimentell untersucht worden sind, bei denen es sich um Periodizitäten der Interferenzen handelt, die schon bei unendlich kleiner Lichtquelle, aber erst bei Vorhandensein von mehr als zwei sekundären Erregungszentren $S'$, $S''$, $S'''$, ..., $S^n$ auftreten, und die periodisch in bezug auf den Abstand $\zeta$ der Beobachtungsebene von der Ebene der Elemente $S$ sind. Diese Periodizitäten verschwinden vollständig für $n = 2$. — Das Dissonanzphänomen der Lichtquellengröße kann man

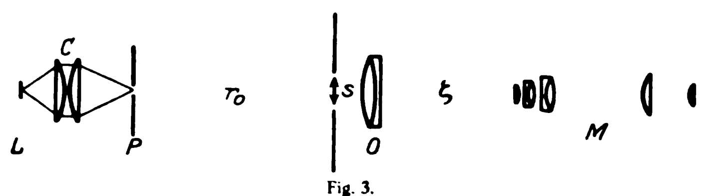



Fig. 3.
Einfache Versuchsanordnung zur Beobachtung des Dissonanzphänomens der Lichtquellengröße. *L* Lichtquelle. *C* Kollimator + Kollektor. *P* Spalt verstellbarer Breite. *s* Abstand zweier feiner Linien in einer versilberten Glasplatte. *O* Hilfsobjektiv (unwesentlich). *M* Mikroskop.

leicht mit der in Fig. 3 skizzierten einfachen Anordnung beobachten. Auf welche Ebene $\zeta$ man das Beobachtungsmikroskop $M$ einstellt, ist ganz gleichgültig. Zweckmäßige Dimensionen etwa: $r_0 = 1$ m oder mehr, $s$ (Abstand der beiden Spalte $S'$ und $S''$) mehrere Millimeter, Breite der Spalte $S'$ und $S''$ sehr gering; Vergrößerung von $M$ je nach Wahl von $s$ etwa 100- bis 200fach. Bei wachsender Öffnung des Spaltes $P$ tritt periodisch das Dissonanzphänomen auf.

[2]) Ch. Fabry, Théorie de la visibilité ... des franges d'interférence, S. 68. Marseille 1892. — Eine von W. Feussner gegebene Anwendung mit Bezug auf den Fresnelschen Spiegelversuch findet sich in A. Winkelmann, Handb. d. Phys. **6**, 915, 2. Aufl., Leipzig 1906.

muß, nicht einmal mehr die Anzahl der primären Erregungszentren; denn $x_2 - x_1$ kommt nur in der Verbindung $\frac{x_2 - x_1}{r_0}$ vor, d. h. als Beleuchtungsapertur. Solange also die Beleuchtung in $S'$ und $S''$ gleichmäßig ist, ist der wirkliche Ursprung der in $S'$ und $S''$ eintreffenden Schwingungen gänzlich belanglos, und für das Interferenzphänomen in $\zeta = \text{const}$ sind nur die Strukturkonstante $s$ und die Beleuchtungsapertur in $s$ maßgebend. Wir können also von der Lichtquelle als solcher ganz abstrahieren; denn die Apertur der Beleuchtung ist vollständig bestimmt durch die Lage und Größe der zu $s$ in bezug auf die geometrische Strahlenbegrenzung „reziproken" Blende[1]). Es deckt sich also in Formel (6) $\underset{(x_\nu)}{\text{Koh}} = 1$ gar nicht notwendig immer mit dem Inhalt des klassischen Kohärenzpostulates[2]), sondern sofern die beugende Struktur gleichmäßig beleuchtet ist, übernimmt in derjenigen Fläche, welche im Sinne der geometrischen Optik zur Objektebene reziprok ist, an jeder Stelle $x_\nu$ die dort resultierende Schwingung für das Objekt die Rolle eines primären Erregungszentrums, wobei aber das Licht bezüglich seiner wirklichen Kohärenzeigenschaften seinen Ursprung gänzlich verleugnet. Wir haben also den wichtigen Satz:

Das von einer beugenden Struktur $s$ herrührende Interferenzphänomen ist, sofern die Struktur gleichmäßig beleuchtet ist, vollständig bestimmt durch die Lichtverteilung in derjenigen Fläche, welche der Struktur $s$ im Sinne der geometrischen Optik als reziprok zugeordnet ist, ganz gleichgültig, wo sich die wirkliche Lichtquelle befindet, oder wohin eine Abbildung von ihr erfolgt.

Denken wir uns nun in Fig. 1 auf das Objekt $s$ in einiger Entfernung nochmals eine Struktur, z. B. einen Spalt $\mathfrak{S}$ von der freien Öffnung $\mathfrak{s}$, folgend. Um den Grad der Deutlichkeit der jenseits $\mathfrak{S}$ ententstehenden Interferenzen zu bestimmen, berechnen wir jetzt den Konsonanzgrad der von $s$ ausgehenden Strahlung nicht mehr aus den Werten $(\varDelta H)_{\text{max}}$ und $(\varDelta H)_{\text{min}}$ in einer beliebigen und unbegrenzt ausgedehnt gedachten Ebene $\zeta = \text{const}$, sondern aus den Werten $(\varDelta H)_{\text{max}}$ und

---

[1]) Im Sinne der geometrischen Optik ist ein reziprokes Blendenpaar ein solches, welches durch seine freien Öffnungen den Strahlenverlauf dioptrisch, d. h. nach Apertur und Gesichtsfeld definiert.

[2]) Alle und nur die ein und demselben Erregungszentrum entstammenden Schwingungen sind kohärent.



$(\Delta H)_{\min}$, welche sich innerhalb der freien Öffnung $\mathfrak{s}$ des Spaltes $\mathfrak{S}$ ergeben. Den so gefundenen Konsonanzgrad bezeichnen wir mit $\underset{s}{\text{Kon}}(\mathfrak{s})$, was bedeutet, daß es sich um den Konsonanzgrad der von $s$ ausgehenden Strahlung handelt, aber nur, soweit es das innerhalb der freien Öffnung $\mathfrak{s}$ fallende Interferenzphänomen angeht.

Ergibt sich nun $\underset{s}{\text{Kon}}(\mathfrak{s}) = 1$, so ist das jenseits $\mathfrak{s}$ beobachtbare Interferenzphänomen vollständig darstellbar als dasjenige sekundäre Interferenzphänomen, welches sich aus dem von $s$ herrührenden primären Interferenzphänomen nach Maßgabe des innerhalb der freien Öffnung $\mathfrak{s}$ liegenden Anteils ergibt. — Ergibt sich aber $\underset{s}{\text{Kon}}(\mathfrak{s}) = 0$, so bedeutet das zunächst, daß innerhalb der Öffnung $\mathfrak{s}$ die Lichtverteilung gleichmäßig ist. Dann können wir aber unseren oben ausgesprochenen Satz anwenden und der Struktur $s$ zur Bestimmung des jenseits $\mathfrak{s}$ beobachtbaren Interferenzphänomens alle Eigenschaften einer primären Lichtquelle zusprechen. Wir erhalten also jenseits $\mathfrak{s}$ ausschließlich allein das primäre Interferenzphänomen der Öffnung $\mathfrak{s}$, wie es dieser gemäß einer Lichtquelle am Orte $s$ und von der Struktur $s$ zukommt. Die Sichtbarkeit dieses Interferenzphänomens wird durch $\underset{s}{\text{Kon}}$ gemessen. — Ergibt sich schließlich $\underset{s}{\text{Kon}}(\mathfrak{s})$ als zwischen 0 und 1 liegend, so ist das jenseits $\mathfrak{s}$ beobachtbare Interferenzphänomen weder ausschließlich als sekundäres Interferenzphänomen zu dem durch die freie Öffnung $\mathfrak{s}$ zugelassenen Anteil des von $s$ herrührenden primären Interferenzphänomens deutbar, noch ausschließlich als Diffraktion einer natürlichen, von $s$ gleichsam als einem Selbstleuchter ausgehenden Strahlung zufolge endlicher Begrenzung durch $\mathfrak{s}$, sondern als eine Überlagerung beider Phänomene, wobei $\underset{s}{\text{Kon}}(\mathfrak{s})$ den Grad dieser Überlagerung angibt ($\underset{s}{\text{Kon}}(\mathfrak{s}) = {}^1/_2$ entspricht dem Verhältnis 1 : 1 in der Überlagerung).

Diese einfachen Betrachtungen werden uns ermöglichen, im folgenden Teil eine quantitative Analyse der Modalitäten der optischen Abbildung nichtselbstleuchtender Objekte durchzuführen.

# Die Feinstruktur der Wasserstofflinien.

Von A. H. Bucherer in Bonn.

(Eingegangen am 7. Mai 1926.)

## I.

Einleitung. Die Bewegungsgleichung des Elektrons im Bohrschen Atom bildet die Grundlage der Theorie der Spektroskopie. Darüber hinaus kommt aber dieser Gleichung eine allgemeinere Bedeutung zu, indem durch den Vergleich mit der Erfahrung die in ihr zum Ausdruck kommenden Prinzipien der Mechanik einer erkenntnistheoretisch wichtigen Prüfung unterworfen werden. Durch die feinen Methoden der messenden Spektroskopie sind dieser Prüfung bequemere Möglichkeiten geboten als auf anderen Gebieten der messenden Physik. Heute steht noch eine allgemein befriedigende Lösung des Problems aus. Die folgenden Ausführungen sollen der Lösung dieser Aufgabe gewidmet sein. Vorher sollen die bisherigen dahin zielenden Versuche kurz besprochen werden.

Anwendung der speziellen Relativitätstheorie. Der Versuch, die spezielle Relativitätstheorie zur Ableitung der Gesetze krummliniger Bewegungen anzuwenden, muß schon aus dem Grunde Bedenken erregen, daß er gegen die wichtigsten Grundlagen dieser Theorie verstößt, nämlich gegen die Voraussetzung kräftefreier Lorentzsysteme. Diese Versuche sind in der Tat von vornherein zum Scheitern verurteilt. Es kommt hinzu, daß die bisherigen diesbezüglichen Anwendungen auch in anderen Beziehungen gegen die Gesetze der Dynamik und der Kinematik verstoßen und hierauf soll zunächst eingegangen werden.

Es ist bekannt, daß das erste Beispiel einer solchen irrigen Berechnung die Bewegungsgleichung des Planeten Merkur ist. Das Hauptbedenken richtet sich gegen die Übertragung der klassischen Kinematik auf die relativistische Bewegung. Es handelte sich unter anderem um die Zerlegung der Geschwindigkeiten in Komponenten, die irrtümlich nach dem Parallelogrammgesetz vorgenommen wurde. Diese Zerlegung hat die stillschweigende Voraussetzung, daß alle Bewegungsrichtungen der Massenpunkte gleichwertig sind, und diese Voraussetzung trifft eben im allgemeinen bei einer krummlinigen Bewegung nicht zu; mit anderen Worten: Während die spezielle Relativitätstheorie keine Unterscheidung von radialen und transversalen Massen trotz einer in der Literatur weitverbreiteten irrigen Ansicht kennt, vielmehr die Masse mit der gewöhnlich als transversale Masse dieser Theorie bezeichneten zusammenfällt,

muß man bei krummlinigen Bewegungen im allgemeinen eine radiale und transversale Masse unterscheiden und es ergibt sich, daß bei einer Verschiedenartigkeit der beiden das Parallelogrammgesetz der Geschwindigkeiten nicht gelten kann. Wie ich schon früher einmal bemerkt habe, sind die Geschwindigkeiten in radialer und transversaler Richtung gewissermassen mit verschiedenen Gewichten beschwert. Wird z. B. ein Körper im Gravitationsfeld durch reibungslose Ablenkung aus transversaler in longitudinale Richtung gebracht, so verringert sich seine Geschwindigkeit am Wendepunkt, weil in der neuen Richtung seine Masse sich vergrößert, während seine Energie konstant geblieben ist.

Der erste, der versucht hat, die spezielle Relativitätstheorie auf die Bewegung der Elektronen im Atom anzuwenden und so die feineren Gesetzmäßigkeiten der Balmerschen Serie abzuleiten, ist Sommerfeld. Auch er zerlegt die Geschwindigkeit irrtümlich nach dem Parallelogrammgesetz und entsprechend setzt er die transversale Masse gleich der radialen. Er verfährt also genau so, als ob das Elektron sich in einem Lorentzsystem befände, was offenbar nicht der Fall ist. Es ist nicht ohne Interesse, darauf hinzuweisen, daß nach G. Jaffé in der allgemeinen Relativitätstheorie Weyls die Massen gleich werden, was nicht vorauszusehen war. Wenn auch, wie gezeigt, die Sommerfeldsche Methode prinzipiell unzulässig ist, so findet er doch für die Aufspaltung beim Wasserstoff einen Wert, der wenigstens der Größenordnung nach mit der Beobachtung stimmt. Es ist nämlich bei ihm $\Delta\nu = 0{,}365$.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit [1]) versucht Herr M. Bronstein die Lösung ebenfalls auf Grund der speziellen Relativitätstheorie. Er geht von dem Hasenöhrlschen Ausdruck — er nennt ihn den Einsteinschen Ausdruck — für die Gesamtenergie einer Masse $m$ aus:

$$E = m c^2. \tag{1}$$

Er benutzt dann die Hypothese, die auch von mir wiederholt [2]) verwandt worden ist, sowohl bezüglich neutraler Massen als auch des Elektrons, daß nämlich bei beliebig langsamer Einführung in das Feld bis auf den Abstand $r$ eine Einbuße von potentieller Energie eintritt, die auf Kosten der Gesamtenergie $m c^2$ der neutralen Masse bzw. des Elektrons stattfindet. Wenn sich aber $m c^2$ in Gleichung (1) ändert, so kann dies erfolgen einmal dadurch, daß $m$ oder $c$ in dem betreffenden Felde eine Änderung erleidet, dann aber auch dadurch, daß beide sich gleichzeitig ändern. Sowohl in der Gravitationstheorie als auch in der Bohrschen

[1]) M. Bronstein, ZS. f. Phys. **35**, 863, 1926.
[2]) A. H. Bucherer, Ann. d. Phys. **68**, 1, 1922.



Theorie ist zu untersuchen, welche Art von Änderung stattfinden muß. Herr Bronstein unterläßt diese Untersuchung und nimmt willkürlich an, daß nur die Masse sich ändert. Ein weiterer Einwand gegen die Ableitung der Masse eines in einem Felde ruhenden Elektrons ist die Auffassung, daß der Verlust des Systems positiver Kern–Elektron an potentieller Energie dem Elektron allein anzurechnen sei, ein Fehler übrigens, den ich in früheren Arbeiten ebenfalls begangen habe. In Wirklichkeit verlieren beide Teile des Systems gleich viel an potentieller Energie, denn, wenn sich schließlich die beiden Ladungen im Abstand $r$ gegenüberstehen, so ist einleuchtend, daß dieser Endzustand unabhängig davon ist, ob bei ruhender positiver Ladung $+e$ das negative Elektron aus der Unendlichkeit herangeführt wurde, oder umgekehrt. Anstatt des Bronsteinschen Ausdrucks müßte daher, nachdem der Nachweis von ihm erbracht ist, daß die Lichtgeschwindigkeit $c$ im elektrischen Felde sich nicht geändert hat, die Gleichung lauten:

$$m = m_0\left(1 - \frac{e^2}{2\, m_0 c^2 r}\right),$$

anstatt des von ihm abgeleiteten Ausdrucks:

$$m = m_0\left(1 - \frac{e^2}{m_0 c^2 r}\right). \tag{2}$$

Bewegt sich diese Ladung mit der Geschwindigkeit $\beta c$, so findet er

$$m = \frac{m_0\left(1 - \frac{e^2}{m_0 c^2 r}\right)}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{3}$$

Dies ist die Masse schlechthin, weil er, wie Sommerfeld, zwischen radialer und transversaler Masse nicht unterscheidet.

Wir wollen die weiteren Entwicklungen der Bronsteinschen Theorie nicht verfolgen. Das Endresultat ist identisch mit dem Sommerfeldschen bis auf das Vorzeichen, indem die Perihelbewegung eine rückläufige ist. Dies entspricht einer Aufspaltung von $\Delta\nu = 0{,}365$, einem Wert, der auch schon wegen seiner großen Abweichungen von den beobachteten Werten nicht in Frage kommen kann.

## II.

Die neuere Mechanik und die Bewegung des Elektrons im elektrischen Felde. Schon längere Zeit hat mich die Aufgabe beschäftigt, die Gesetzmäßigkeiten der Gravitationserscheinungen und der Spektroskopie aus den einfachen Prinzipien der neueren Mechanik her-

zuleiten. Das Problem hat sich aber als viel verwickelter erwiesen als zu vermuten war. In der Tat erschien es fast, als ob eine zwangsläufige Ableitung aus diesen Prinzipien nicht möglich sei, daß vielmehr noch etwas fehlen müßte, um die logische Kette der Überlegungen zu vervollständigen. Offenbar muß an eine solche Theorie die strenge Forderung gestellt werden, daß sie auf **beiden** Gebieten zu Resultaten führt, die durch das Experiment oder die Beobachtung bestätigt werden. Die nunmehr zu entwickelnde Theorie genügt dieser Anforderung.

Ich stelle in den Vordergrund eine Auffassung, die ich bereits in meiner Gravitationstheorie[1]) verwertet hatte und die auch Herr Bronstein seitdem in der oben besprochenen Arbeit benutzt hat, nämlich, daß die Energie $mc^2$ einer in einem Kraftfeld befindlichen Masse außer von ihrer Geschwindigkeit auch von dem Potential im Punkte des Feldes abhängt, in dem sich die Masse befindet. Die potentielle Energie des Systems ist in den Massen lokalisiert zu denken. Früher hatte ich bei Anwendung dieser Hypothese übersehen, daß z. B. in dem System positiver Kern–Elektron die Energieänderung sich auf beide Teile erstreckt, wie ich schon bei der Kritik Bronsteins erwähnt habe. Wie sich diese Veränderung aber in dem Ausdruck $mc^2$ auswirkt, kann erst festgestellt werden, wenn wir untersucht haben, ob und wie die Lichtgeschwindigkeit $c$ sich im elektrischen Felde ändert, mit anderen Worten, ob etwa eine Zeitdilatation oder Zeitkontaktion durch die Wirkung eines elektrischen Feldes stattfindet. Es zeigt sich, daß $c$ unverändert bleibt. Dies geht aus folgender Erwägung hervor: Man lasse ein Elektron aus dem Unendlichen an den positiven Kern herantreten. Dann gilt für dieses Elektron

$$m c^2 = m_0 c_0^2 \left(1 - \frac{e^2}{2 r m_0 c^2}\right). \tag{4}$$

Darauf lasse man eine positive Ladung $+e$ an denselben ruhenden Kern herantreten. Denkt man sich dann die Konstitution der positiven Ladung identisch mit der eines Elektrons, so muß sein:

$$m c^2 = m_0 c_0^2 \left(1 + \frac{e^2}{2 r m_0 c^2}\right). \tag{5}$$

Beachtet man, daß bis auf das Vorzeichen die Masse in diesen beiden Formeln sich um denselben Betrag ändern muß und daß auch die Zeitdilatation oder Kontraktion in beiden Formeln den gleichen Absolutwert

---

[1]) A. H. Bucherer, Ann. d. Phys. **68**, 1, 1922. Siehe auch Phys. Ber. **5**, 223, 1924. Dort ist die Hypothese der Lokalisierung der potentiellen Energie des Elektrons im Atom zur Berechnung der Höchstzahl der Elemente verwandt.

hat, so können diese beiden Formeln nur dann bestehen, wenn das Zeitintervall und dementsprechend auch die Lichtgeschwindigkeit im elektrischen Felde sich nicht ändern. Man zieht hieraus den Schluß, daß, wenn ein Lichtstrahl einen geladenen Körper streift, er keine Ablenkung erfährt. Auf Grund dieser Überlegung setzen wir für die transversale Masse eines im elektrischen Felde ruhenden Elektrons

$$m_t = m_0 \left(1 - \frac{e^2}{2\, m_0\, c^2\, c}\right). \tag{6}$$

Wir schließen weiter, daß ein Elektron, das sich im Felde des Kerns senkrecht zur Kraft bewegt, eine transversale Masse hat:

$$m_t = \frac{m_0 \left(1 - \frac{e^2}{2\, m_0\, c^2\, r}\right)}{\sqrt{1 - \beta^2}} = m_0 \left(1 - \frac{e^2}{2\, m_0\, c^2\, r_1} + \frac{1}{4}\, \beta^2\right). \tag{7}$$

In dieser Gleichung bedeutet $r_1$ die große Achse der Ellipse, die das Elektron um den Kern beschreibt. Man erinnert sich hierbei der Newtonschen Theorie der Planetenbewegung:

$$\frac{m\, v^2}{2} = \frac{\mu\, m}{r} - \frac{\mu\, m}{r_1}. \tag{8}$$

Dividiert man diese Gleichung durch $c^2$ und bildet das Analogon zu der Bewegung des Elektrons, so ergibt sich bis auf sehr kleine Größen:

$$\frac{\beta^2}{2} = \frac{e^2}{m_0\, c^2\, r} - \frac{e^2}{m_0\, c^2\, r_1}. \tag{9}$$

Es ist, wie bei Newton, $r_1$ der Abstand, in dem das Elektron ruhen muß, um eine potentielle Energie zu besitzen, die gleich ist der Summe von kinetischer und potentieller Energie, die das Elektron auf jedem Punkte seiner Bahn besitzt.

Die radiale Masse $m_r$ ergibt sich aus der transversalen:

$$m_r = \frac{d}{d\beta}\,(\beta\, m_t) = m_0 \left(1 - \frac{e^2}{2\, m_0\, c^2\, r_1} + \frac{3}{4}\, \beta^2\right). \tag{10}$$

Wir stellen nunmehr die Energiegleichung auf und wenden uns zunächst zur Ableitung der transversalen kinetischen Energie. Der einfachste Fall wäre eine Kreisbewegung des Elektrons. Bei dieser wirken keine Kräfte auf das Elektron, da ja die elektrische Anziehung genau kompensiert ist durch die Zentrifugalkraft. Die Verhältnisse sind demgemäß dieselben wie in einem Raume, in dem kein Kraftfeld vorhanden ist; auf sie ist daher die von P. Lenard mit Hilfe des Hasenöhrlschen Satzes rein mechanisch abgeleitete Energieformel anwendbar,

die übrigens hier mit der Formel der speziellen Relativitätstheorie zusammenfällt, wenn man anstatt der Ruhemasse $m_0$ setzt: $m_0\left(1 - \frac{e^2}{2\,m_0\,c^2\,r}\right)$. Demgemäß schreiben wir die transversale Energie:

$$E_t = \frac{m_0\,c^2}{\sqrt{1-\beta^2}}\left(1 - \frac{e^2}{2\,m_0\,c^2\,r}\right) - m_0\,c^2. \tag{11}$$

Bezeichnet man die transversale Geschwindigkeit mit $v_t$, so ergibt sich:

$$E_t = \frac{m_0}{2}\left(1 - \frac{e^2}{2\,m_0\,c^2\,r} + \frac{3}{4}\,\beta^2\right)v_t^2, \tag{12}$$

$$E_t = \frac{m_0}{2}\left(1 - \frac{e^2}{2\,m_0\,c^2\,r_1} + \frac{1}{2}\,\beta^2\right)v_t^2. \tag{13}$$

Die radiale kinetische Energie ist:

$$E_r = \frac{m_0}{2}\int\limits_0^{v_r}\left(1 - \frac{e^2}{2\,r_1\,c^2\,m_0} + \frac{3}{4}\,\beta^2\right)\delta\,v_r^2, \tag{14}$$

$$E_r = \frac{m_0}{2}\left(1 - \frac{e^2}{2\,r_1\,c^2\,m_0} + \frac{3}{8}\,\beta^2\right)v_r^2. \tag{15}$$

Es ist aber offensichtlich:

$$E_r + E_t = \frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_1}. \tag{16}$$

Diese Gleichung wird mit

$$1 + \frac{e^2}{2\,r_1\,c^2} - \frac{3}{8}\,\beta^2 \tag{17}$$

multipliziert. Setzt man dann noch für $v_t = r\frac{d\varphi}{dt}$ und $v_r = \frac{dr}{dt}$ und benutzt die Formel (9), so erhält man:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(1 + \frac{e^2}{4\,r\,m_0\,c^2} - \frac{e^2}{4\,r_1\,m_0\,c^2}\right)r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2$$
$$= \frac{2}{m_0}\left(1 - \frac{3}{4}\,\frac{e^2}{m_0\,c^2\,r} + \frac{5\,e^2}{4\,m_0\,c^2\,r_1}\right)\left(\frac{e^2}{r} - \frac{e^2}{r_1}\right). \tag{18}$$

Durch den Flächensatz eliminiert man $t$. Es ist:

$$p = m_t\,r^2\,\frac{d\varphi}{dt}; \quad \frac{p}{m_0} = r^2\,\frac{d\varphi}{dt}\left(1 + \frac{e^2}{2\,m_0\,c^2\,r} - \frac{e^2}{m_0\,c^2\,r_1}\right).$$

Beachtet man, daß in der sich ergebenden Gleichung nur Terme in $\frac{1}{r^3}$, $\frac{1}{r^2}$ und in $\frac{1}{r}$ zur Perihelbewegung beitragen, so kann man schreiben, wenn für $\frac{1}{r} = x$ gesetzt wird:

$$\left(\frac{dx}{d\varphi}\right)^2 = -\frac{e^2}{4\,m_0\,c^2}\,x^3 - \left(1 - \frac{e^4}{2\,p^2\,c^2} - \frac{e^2}{8\,r_1\,c^2\,m_0}\right)x^2 + \frac{2\,e^2\,m_0}{p^2}\,x - K. \tag{19}$$

Da beim Wasserstoff $\beta$ sehr klein ist, so läßt sich die Lösung der Differentialgleichung vereinfachen. Zunächst schreibt man für die Koeffizienten von $x^3$, $x^2$ und $x$ beziehentlich $2f$, $l$ und $w$ und beachtet, daß $2f$ sehr klein gegen $l$ und $w$ ist. Dann nimmt die Gleichung die einfache Form an:

$$\left(\frac{dx}{d\varphi}\right)^2 = (wx - lx^2 - K)\left(1 + \frac{2fx^3}{wx - lx^2 - K}\right). \tag{20}$$

Daher

$$\pm\frac{dx}{d\varphi} = (wx - lx^2 - K)^{\frac{1}{2}}\left(1 + \frac{fx^3}{wx - lx^2 - K}\right). \tag{21}$$

Diese Gleichung ist leicht lösbar und liefert nach Einsetzung der Werte von $f$, $l$ und $w$:

$$\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{e^4}{2p^2c^2} - \frac{e^2}{8r_1 m_0 c^2}}}\left(1 - \frac{3e^4}{8p^2c^2}\right)\arccos\frac{2x - w}{\sqrt{w^2 - K}} = \varphi + F(x). \tag{22}$$

$F(x)$ kann zur Perihelbewegung nicht beitragen, weil diese Funktion im Aphel und Perihel denselben konstanten Wert annimmt. Die Lösung für $x$ ist bis auf die Integrationskonstante:

$$\frac{1}{r} = A\cos\left(1 + \frac{e^4}{8p^2c^2} - \frac{e^2}{8r_1 m_0 c^2}\right)\varphi. \tag{23}$$

Die Perihelbewegung ist durch den Faktor von $\varphi$ bedingt:

$$\gamma = 1 + \frac{e^4}{8p^2c^2} - \frac{e^2}{8r_1 m_0 c^2}. \tag{24}$$

Es ist eine rückläufige Perihelbewegung. Bei einem Umlauf bleibt das Elektron um einen Winkel von

$$\pi\left(\frac{e^4}{4p^2c^2} - \frac{e^2}{4r_1 m_0 c^2}\right)$$

zurück. Die Bedeutung des zweiten Terms in der Klammer wird hervortreten, wenn wir zur Berechnung der Summe der potentiellen und kinetischen Energie $W$ des Elektrons übergehen. Nach der klassischen Theorie wäre bekanntlich:

$$W = -\frac{e^4}{2p^2}(1 - \varepsilon^2)\,m. \tag{25}$$

Zunächst handelt es sich um die Ableitung von $1-\varepsilon^2$. Hierzu benutzen wir die Quantenbedingungen:

$$2\pi p = Kh; \quad \oint p_r\, dr = n' h; \quad n = K + n', \tag{26}$$

$$p_r = m_r \frac{dr}{dt} = m_t \left(1 + \frac{1}{2}\beta^2\right) \frac{dr}{d\varphi} \frac{d\varphi}{dt}. \tag{27}$$

Wegen

$$p = m_t r^2 \frac{d\varphi}{dt} = \frac{Kh}{2\pi},$$

und wegen Gleichung (23), die sich auch schreiben läßt

$$\frac{1}{r} = B \frac{1-\varepsilon\cos\gamma\varphi}{1-\varepsilon^2}, \tag{28}$$

wird:

$$\left.\begin{array}{l} \oint p_r\, dr = \\ \frac{Kh}{2\pi}\varepsilon^2\gamma\left(1-\frac{e^2}{r_1 c^2 m_0}\right)\oint\left(1+\frac{e^2}{r c^2 m_0}\right)\frac{\sin^2\gamma\varphi}{(1+\varepsilon\cos\gamma\varphi)^2}\, d\varphi = n' h. \end{array}\right\} \tag{29}$$

Hieraus durch Integration:

$$\frac{1}{\sqrt{1-\varepsilon^2}} - 1 = \frac{n'}{K\gamma\left(1+\frac{\alpha^2}{K^2}\sqrt{1-\varepsilon^2}-\frac{e^2}{r_1 c^2 m_0}\right)} = \frac{n'}{K\gamma'}. \tag{30}$$

Da $\frac{e^2}{r_1 c^2 m_0}$ gegen 1 sehr klein ist, so dürfen wir $r_1$ durch den Wert der großen Achse $2a$ ersetzen. Ferner folgt aus Gleichung (30):

$$1-\varepsilon^2 = \frac{K^2\gamma'^2}{(n'+K\gamma')^2}. \tag{31}$$

Daher:

$$\frac{e^2}{2a\, m_0 c^2} = \frac{\alpha^2}{2n^2}.$$

Folglich:

$$\gamma' = 1 + \frac{\alpha^2}{8K^2} - \frac{\alpha^2}{16n^2} - \frac{\alpha^2}{2n^2} + \frac{\alpha^2}{K^2}\sqrt{1-\varepsilon^2}, \tag{32}$$

oder wegen (31):

$$\gamma' = 1 + \frac{\alpha^2}{8K^2} - \frac{9\alpha^2}{16n^2} + \frac{\alpha^2}{K^2}\cdot\frac{K}{n}.$$

Um den Vergleich mit den **Sommerfeld**schen und **Bronstein**schen Entwicklungen zu erleichtern, schreiben wir diesen Ausdruck:

$$\gamma' = 1 + \frac{\alpha^2}{2K^2}\left(\frac{1}{4} + \frac{2K}{n} - \frac{9}{8}\frac{K^2}{n^2}\right). \tag{33}$$

Für die Ellipse, wo $K = 1$, $n = 2$, bringt dies:

für den Kreis:

$$\left.\begin{aligned} \gamma'_e &= 1 + \frac{\alpha^2}{2K^2}\frac{31}{32}, \\ \gamma'_K &= 1 + \frac{\alpha^2}{2K^2}\frac{9}{8}. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Diese Ausdrücke treten an Stelle von $\gamma$ in der Theorie Sommerfelds. Man findet durch Vergleich der Formeln, daß für die Wasserstoffdubletts — nicht für Elemente von höherer Ordnungszahl — der Energieausdruck ganz analog bleibt. Hier soll auf die Spektroskopie höherer Elemente nicht eingegangen werden. Während sie nach Ableitung der Feinstruktur der Wasserstofflinien keine prinzipiellen Schwierigkeiten bieten, sind die mathematischen Schwierigkeiten nicht gering.

Man findet für die beim Übergang von der Ellipse zum Kreis in der Form von Strahlung abgegebene Energie:

$$W_{Kr} - W_e = -\frac{1}{2}\left[\frac{\alpha^2 m_0 c^2}{(n' + K\gamma')^2}\right]_{Kr} + \frac{1}{2}\left[\frac{\alpha^2 m_0 c^2}{(n' + K\gamma')^2}\right]_e. \tag{35}$$

Beim Wasserstoffdublett heben sich höhere Glieder fort.

Man entwickelt den Ausdruck

$$\frac{1}{(n' + K\gamma')^2}$$

in eine Reihe. Setzt man dann

$$\frac{\alpha^2 m_0 c^2}{2h} = R, \tag{36}$$

so ist

$$\frac{R\alpha^2}{n^4}\left[2\cdot\frac{31}{32} - \frac{9}{8}\right] = W_e - W_{Kr}.$$

$$\underline{\Delta\nu = 0{,}296.} \tag{37}$$

Vergleicht man diesen Wert mit den besten Beobachtungen, so findet man, daß er genau den Mittelwert der älteren Messungen von Michelson, Fabry und Buisson, Paschen, Gehrcke und Lau darstellt. Die neuesten Messungen von Gehrcke und Lau und von G. Hansen sind erheblich größer. G. Hansen findet $\Delta\nu = 0{,}318$. Man darf diese Messungen aber wohl als noch nicht abgeschlossen betrachten.

## Zusammenfassung.

1. Die bisher aufgestellten Bewegungsgleichungen des Elektrons werden einer Kritik unterzogen und es wird gezeigt, daß die spezielle Relativitätstheorie nicht anwendbar ist.

2. Auf Grund der durch den Hasenöhrlschen Satz erweiterten Mechanik wird vom Verfasser die Theorie der Feinstruktur der Wasserstofflinien entwickelt und ein Zahlenwert für die Aufspaltung abgeleitet. $\Delta\nu = 0{,}296$, der mit den älteren Messungen gut stimmt.

3. Wesentlich für die Theorie des Verfassers ist die Auffassung, daß bei der Kreisbewegung eines Elektrons um den Kern dieselben Verhältnisse vorherrschen, wie in einem kräftefreien Raume.

Bonn, im Mai 1926.

# Über die komplexe Beschaffenheit der quantenmechanischen Matrizen.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 28. April 1926.)

Es wird gezeigt, wie man zu einer rein reellen Formulierung der neuen Theorie gelangen kann, in der die gesuchten Matrizen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ als reelle symmetrische Matrizen — bzw. die zugehörigen Kernfunktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ als reelle symmetrische Kerne — vorausgesetzt werden. Das imaginäre Element und der Hermitesche Charakter der Matrizen kommt erst durch die Hauptachsentransformation der schiefsymmetrischen Quantenmatrix in die Behandlung hinein. Auch die Schwierigkeit, die in dem Unendlichwerden der Diagonalsumme der Born-Jordanschen Quantenmatrix besteht, wird in der reellen Formulierung automatisch überwunden, da hier die Diagonalglieder sämtlich verschwinden. Hingegen ergibt sich die Notwendigkeit, außer der positiven Reihe der Quantenzahlen auch noch eine entsprechende negative Reihe einzuführen.

In der neuen Quantenmechanik [1]) werden die Elemente der zu bestimmenden Matrizen $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ als komplexe Zahlen vorausgesetzt, entsprechend dem Umstand, daß die Sinus- und Kosinusfunktionen der vorausgesetzten „Partialschwingungen" in komplexer Form gebraucht werden. Es müßte aber offenbar möglich sein, die reellen Funktionen Sinus und Kosinus selbst zu verwenden und dadurch das Auftreten nichtreeller Größen von Anfang an zu vermeiden. Wie Verfasser in einer früheren Untersuchung zu zeigen versuchte [2]), wird man dem Umstand, daß in der neuen Theorie an Stelle einer einfachen Folge von Zahlen eine durch zwei Indizes charakterisierte Folge in Form einer quadratischen Matrix tritt, erst dadurch in naturgemäßer Weise gerecht, daß man Kernfunktionen an Stelle der gewöhnlichen Funktionen setzt und die Elemente der Matrix als Entwicklungskoeffizienten des Kernes nach orthogonalen Funktionensystemen auffaßt. Es könnte nun den Anschein erwecken, als müßten diese Kerne mit Rücksicht auf den komplexen Charakter der Entwicklungskoeffizienten im allgemeinen als komplexe Funktionen vorausgesetzt werden, in ihrer Allgemeinheit nur insofern eingeengt, als die Bedingung $p_{ik} = \bar{p}_{ki}$, $q_{ik} = \bar{q}_{ki}$ (das Überstreichen

[1]) Siehe die grundlegenden Arbeiten von W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925, sowie Born-Jordan, ebenda **34**, 858, 1925. Auf die Arbeit von Born-Heisenberg-Jordan, ebenda **35**, 557, 1926, die eine Verallgemeinerung der Theorie auf mehrere Freiheitsgrade gibt, ist in der vorliegenden Untersuchung, die nur einen einzigen Freiheitsgrad berücksichtigt, nicht Bezug genommen worden.

[2]) Siehe die Arbeit des Verfassers in der ZS. f. Phys. **35**, 812, 1926.



soll den konjugiert komplexen Wert andeuten) auf eine Beziehung von der Form

$$K(s, \sigma) = \overline{K(\sigma, s)} \tag{1}$$

hinzuweisen scheint. Wir wollen jedoch berücksichtigen, daß die zur Entwicklung gebrauchten Eigenfunktionen selbst einen komplexen Charakter tragen können, was zur Möglichkeit führt, daß die Kerne selbst reell sind, obwohl bei der Entwicklung komplexe Größen auftreten. Diese Möglichkeit wollen wir in der vorliegenden Untersuchung näher ins Auge fassen und setzen somit von nun ab die zu bestimmenden Kernfunktionen $p(s, \sigma)$ und $q(s, \sigma)$ als reelle Kerne voraus. Die zusätzliche Bedingung (1) wird sich dann auf die Form:

$$K(s, \sigma) = K(\sigma, s) \tag{2}$$

spezialisieren, d. h. unsere Kerne $p$ und $q$ sollen nicht nur reell, sondern auch noch symmetrisch sein.

Die neue Quantenmechanik wird auf ein Hamiltonsches Prinzip aufgebaut, und dann kommt in Form der Quantenbedingung noch eine zusätzliche Bedingung hinzu. Verfasser hat bemerkt, daß es sich bei der Quantenbedingung nicht um eine überschüssige Bedingung handelt, sondern um eine Nebenbedingung[1]). Man kann das Wirkungsprinzip der neuen Mechanik folgendermaßen formulieren: Es soll die Diagonalsumme einer bestimmten gegebenen Hamiltonschen Funktion zu einem Extremum gemacht werden unter der Nebenbedingung, daß die Matrix

$$U = pq - qp \tag{3}$$

einen vorgeschriebenen Wert haben soll. In der feldmäßigen Formulierung handelt es sich um das Extremum eines gewissen Feldintegrals, das der Diagonalsumme korrespondiert, und auch die Nebenbedingung erscheint in Form eines Feldintegrals, erstreckt über die Kernfunktionen $p$ und $q$.

Es erweist sich nun als zweckmäßig, die gegebene Quantenmatrix auf ihre Hauptachsen zu transformieren, Gebrauch machend von der Tatsache, daß die Diagonalsumme einer Hamiltonschen Funktion unverändert bleibt, wenn man mit den „Koordinaten" eine bilineare Transformation vornimmt, oder, wie wir auch sagen können: wenn wir die Elemente der in Frage kommenden Matrizen so transformieren, wie die gemischten Komponenten eines Tensors. Durch die Hauptachsentransformation wird nämlich dann auch die Energiematrix $W$, die als Lagrangescher Multiplikator in die Theorie hineinkommt, zu einer Diagonalmatrix, was die Lösung der Bewegungsgleichungen in bedeutendem Maße vereinfacht. In

[1]) Siehe ZS. f. Phys. **36**, 401, 1926.



die funktionale Betrachtung übertragen, können wir das so ausdrücken, daß es vorteilhaft ist, als System von Eigenfunktionen, nach denen wir entwickeln, dasjenige wechselseitig orthogonale Doppelsystem $\varphi^i(s)$ und $\psi_i(\sigma)$ zu wählen, das durch den vorgegebenen Quantenkern $U(s, \sigma) = (pq - qp)(s, \sigma)$ mit sich gebracht wird.

Wir wollen dieses System und die fragliche Hauptachsentransformation einer etwas eingehenderen Betrachtung unterziehen. Wir bemerken vorerst, daß der Quantenmatrix, bei vorausgesetzter Symmetrie der sie bildenden Matrizen, die wichtige Eigenschaft zukommt, eine schiefsymmetrische Matrix zu sein: $U_{ik} = -U_{ki}$. In der Tat kann man, wenn $p$ und $q$ symmetrisch sind, die Elemente der Quantenmatrix folgendermaßen bilden:

$$U_{ik} = \sum_m (p_{im} q_{km} - q_{im} p_{km}), \tag{4}$$

woraus das Gesagte unmittelbar abzulesen ist. Die Diagonalglieder $U_{ii}$ verschwinden sämtlich identisch.

Über einen solchen schiefsymmetrischen Kern

$$K(s, \sigma) = -K(\sigma, s) \tag{5}$$

kann man nun folgende Eigentümlichkeiten feststellen. Seine Eigenwerte sind vorerst alle rein imaginär. Das folgt sofort aus der Tatsache, daß der mit der imaginären Einheit multiplizierte Kern eine Hermitesche Matrix hat, deren Eigenwerte bekanntlich immer reell sind. Diese Konsequenz ist im Einklang mit der Born-Jordanschen Quantenbedingung, die die Eigenwerte ebenfalls als rein imaginär vorschreibt [1]). Darüber hinaus können wir aber noch eine wichtige Folgerung ziehen. Da die komplexen Wurzeln einer algebraischen Gleichung mit reellen Koeffizienten immer doppelt auftreten, weil jede Wurzel auch noch mit dem konjugiert komplexen Wert figuriert, ist zu erschließen, daß jeder imaginäre Eigenwert doppelt vorkommen muß: einmal mit positivem, einmal mit negativem Vorzeichen. Die imaginäre Einheit wollen wir abspalten, indem wir diesen Faktor mit zur Quantenmatrix hinzunehmen. Dann bleibt also eine Reihe positiver und dieselbe Reihe negativer Eigenwerte übrig. Der ersten Reihe ordnen wir als Indizes die positiven, der

[1]) In seiner ersten Untersuchung war Verfasser, da er die Bedeutung des imaginären Elementes für die neue Theorie noch nicht richtig erkannt hatte, der Meinung, daß der imaginären Einheit in der Born-Jordanschen Quantenbedingung nur die Rolle eines unwesentlichen konstanten Faktors zukomme. Die obige Überlegung zeigt, daß der imaginäre Charakter der Hauptdiagonalglieder ihren guten Grund hat und eine natürliche Folge der schiefsymmetrischen Beschaffenheit des Quantenkernes ist.

zweiten Reihe die entsprechenden negativen ganzen Zahlen zu. Es sollen also die Quantenindizes $i$ und $k$ jetzt nicht nur von $+1$ bis $+\infty$ wachsen, sondern auch noch von $-1$ bis $-\infty$.

Die Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ unseres schiefsymmetrischen Kernes können nicht rein reell, auch nicht rein imaginär, sondern müssen notwendigerweise komplex sein. Das zweite System $\psi_i(s)$, das zum transponierten Kern $K(\sigma, s)$ gehört, ist nichts anderes wie das erste System, jedoch mit komplex konjugiertem Werte:

$$\psi_i(s) = \overline{\varphi^i(s)}. \tag{6}$$

Ebenso sind die zu den negativen Eigenwerten gehörenden Eigenfunktionen die komplex konjugierten derer, die zu den entsprechenden positiven Eigenwerten gehören:

$$\varphi^{-i}(s) = \overline{\varphi^i(s)}. \tag{7}$$

Soll unser Kern $p(s, \sigma)$, den wir uns nach den Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ bzw. $\overline{\varphi^i(\sigma)}$ entwickelt denken, ein reeller Kern sein, so muß zwischen den Koeffizienten $p_{ik}$ und $p_{-i,\,-k}$ folgender Zusammenhang bestehen:

$$p_{-i,\,-k} = \overline{p_{ik}}. \tag{8}$$

Ist außerdem noch

$$p_{ik} = \overline{p_{ki}}, \tag{9}$$

so haben wir damit die notwendige und hinreichende Bedingung hingeschrieben, daß der Kern nicht nur reell, sondern auch symmetrisch wird. Dieselben Beziehungen müssen natürlich auch für die Matrix $q$ gelten.

Die Erweiterung, die wir an unserem System durch Einführung der negativen Quantenzustände vorgenommen haben, läßt natürlich auch die Anzahl der zu erfüllenden Gleichungen entsprechend ansteigen. Betrachten wir jedoch das System näher, so erkennen wir, daß infolge der Beziehung (8) zwei korrespondierende Gleichungen immer gleichzeitig erfüllt sind. Es sei nämlich das eine System von Bewegungsgleichungen:

$$i(W_i - W_k)\, q_{ik} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{ik}. \tag{10}$$

Setzen wir an Stelle von $i, k$ die entsprechenden negativen Werte $-i$, $-k$, so geht die rechte Seite in den konjugiert komplexen Betrag über. Dasselbe geschieht auch mit $q_{ik}$ und so ergibt sich die Beziehung:

$$W_{-i} - W_{-k} = -\overline{(W_i - W_k)}. \tag{11}$$

Setzen wir also

$$W_{-i} = -\overline{W_i}, \tag{12}$$

so sind die Gleichungen für $-i$, $-k$ erfüllt, wenn sie für $i, k$ gelten. Es genügt also, den einen Index — z. B. $i$ — nur die Reihe der positiven

ganzen Zahlen durchlaufen zu lassen, während $k$ von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen soll. Die andere Hälfte der Bewegungsgleichungen, die den negativen $i$-Werten entspricht, ist dann schon automatisch erfüllt, falls die zugehörigen Energieniveaus nach Gleichung (12) festgesetzt werden. Natürlich müssen die $p_{ik}$ und $q_{ik}$ so angenommen sein, daß die Bedingungen (8) und (9) a priori erfüllt seien. Auch bei der Quantenbedingung genügt es, die Diagonalglieder nur für positive $i$ — also für die positiven Eigenwerte der Quantenmatrix — hinzuschreiben, und die Born-Jordansche Quantenbedingung drückt gewissermaßen nur dieses System von Gleichungen aus. In verallgemeinerter Formulieruug müßten wir schreiben:

$$\frac{2\pi i}{h}(\boldsymbol{p}\boldsymbol{q}-\boldsymbol{q}\boldsymbol{p}) = \pm \boldsymbol{1}, \tag{13}$$

wobei die rechte Seite so zu verstehen ist, daß in den Diagonalgliedern für die positiven Quantenzahlen $+1$, für die negativen $-1$ zu kommen hat. Hinzufügen wollen wir im Sinne unserer früheren Ausführungen [1]), daß die Entartung der Quantenmatrix infolge mehrfacher Eigenwerte nur eine scheinbare sein darf, so daß die 1 nur als Repräsentantin einer Reihe von Größen gelten soll, die von 1 nur wenig abweichen (zumindest bei niedrigen Quantenzahlen), in Wirklichkeit aber unter sich sämtlich verschieden sind.

Da in der Quantenmatrix jeder Eigenwert einmal positiv, einmal negativ vorkommt, verschwindet jetzt die Diagonalsumme identisch und damit wird auch der Widerspruch behoben, der darin liegt, daß die fragliche Diagonalsumme bei der Born-Jordanschen Vorschrift gegen Unendlich statt gegen Null strebt.

Die Beziehung (12) für die Energieterme $W_{-i}$ vereinfacht sich noch in die Form:

$$W_{-i} = -W_i, \tag{14}$$

wenn wir berücksichtigen, daß die Energiewerte unter allen Umständen nur reelle Größen sein können. Wir erkennen das, indem wir in den Bewegungsgleichungen $i$ und $k$ vertauschen und uns den Hermiteschen Charakter der Matrizen $p$ und $q$ vor Augen halten. Dann geht nämlich die rechte Seite der Gleichung (10) in den konjugiert komplexen Wert über, dasselbe geschieht auf der linken Seite mit $q_{ik}$, woraus die Beziehung folgt:

$$W_k - W_i = \overline{W_k - W_i}, \tag{15}$$

[1]) Siehe die auf S. 406, Anm. 1 zitierte Arbeit des Verfassers, S. 405.

also:

$$W_i = \overline{W_i}. \tag{16}$$

Aus der Realität der Energieterme ziehen wir die wichtige Konsequenz, daß die nach der Bohrschen Frequenzbedingung angesetzte Gleichung

$$h\nu = W_i - W_k \tag{17}$$

unter allen Umständen zu reellen Frequenzen führen muß.

Aus der Gleichung (14) müssen wir entnehmen, daß außer den Energieniveaus $W_i$ auch noch die Niveaus $-W_i$, die den negativen Quantenzahlen zugeordnet sind, mit zu dem System gehören. Im Sinne der Frequenzbedingung (17) müßte also außer der Kombination $W_i - W_k$ auch noch die Kombination $W_i + W_k$ in den Spektrallinien zu erwarten sein. Diese Kombination würde einem Übergang von $i$ zu $-k$ (oder $-i$ zu $k$) entsprechen. Ein näheres Eingehen auf die Bewegungsgleichungen des harmonischen und des gestörten harmonischen Oszillators zeigt aber (Verfasser möchte die entsprechenden Entwicklungen an anderer Stelle geben), daß diese Übergänge zu den „verbotenen" gehören, da die Elemente von der Beschaffenheit $p_{i,-k}$ und $q_{i,-k}$ sämtlich verschwinden.

Wir können also nicht sagen, daß unsere Überlegungen zu Konsequenzen führen, die mit der Erfahrung in Widerspruch stehen, und es dürfte überhaupt die hier entwickelte Auffassung, die den Vorzug hat, die gesuchten Matrizen als rein reell vorauszusetzen und für das Auftreten komplexer Größen eine natürliche Erklärung abzugeben, in seinen Folgerungen kaum weit von den Heisenberg-Born-Jordanschen Resultaten sich entfernen, solange ein Wirkungsprinzip an die Spitze der ganzen Theorie gestellt wird, und als Ergänzung die Bohrsche Frequenzbedingung hinzukommt. Nur diejenigen Schlußfolgerungen der Born-Jordanschen Theorie lassen sich mit unseren Anschauungen nicht in Übereinstimmung bringen, die aus der speziellen Form der nach Born-Jordan vorgeschriebenen Quantenmatrix gezogen werden und die singulären Eigenschaften des Einheitskernes benutzen. So insbesondere das Finden einer „normalisierten Hamiltonschen Funktion $\boldsymbol{H}^*$", die der Gleichung

$$\boldsymbol{H}^* = \boldsymbol{W}$$

genügt, wenn wir in ihr für $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ die Lösungen des Problems einsetzen. Wie diese Betrachtungen von unserem Standpunkt aus zu modifizieren sind, wollen wir vorerst dahingestellt lassen.

Hingegen wollen wir noch ausführen, wie man die komplexen Terme überhaupt vermeiden und die Entwicklung der quantenmechanischen

Kerne von Anfang an auf reelle orthogonale Funktionensysteme aufbauen kann. Die komplexen Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ unseres schiefsymmetrischen Quantenkernes $U(s, \sigma)$ schreiben wir, in ihren reellen und imaginären Teil gespalten, in folgender Form hin:

$$\varphi^i(s) = \frac{1}{\sqrt{2}}[P_i(s) + i\,Q_i(s)]. \tag{18}$$

Wenn wir berücksichtigen, daß auch

$$\varphi^{-i}(s) = \frac{1}{\sqrt{2}}[P_i(s) - i\,Q_i(s)] \tag{19}$$

eine Eigenfunktion ist, können wir aus der Orthogonalitätsbedingung

$$\int \varphi^i(s)\,\overline{\varphi^k(s)}\,ds = 0 \tag{20}$$

leicht herauslesen, daß die Funktionen $P_i$ und $Q_i$ sowohl unter sich wie auch gegenseitig orthogonal sind:

$$\int P_i(s)\,P_k(s)\,ds = \int P_i(s)\,Q_k(s)\,ds = \int Q_i(s)\,Q_k(s)\,ds = 0 \quad (i \neq k). \tag{21}$$

Außerdem wollen wir die Funktionen $P_i$ und $Q_i$ so normiert denken, daß sei:

$$\int P_i^2(s)\,ds = \int Q_i^2(s)\,ds = 1. \tag{22}$$

Damit ist dann in der Tat auch die Normierungsbedingung

$$\int \varphi^i(s)\,\overline{\varphi^i(s)}\,ds = 1 \tag{23}$$

erfüllt.

Wir haben also aus den komplexen Eigenfunktionen eines schiefsymmetrischen Kernes zwei Reihen von Funktionen $P_i$ und $Q_i$ gebildet, die in ihrer Gesamtheit ein vollständiges, reelles, orthogonales Funktionensystem abgeben können. Die Anzahl der Funktionen hat sich wohl verdoppelt, dafür sollen aber die Indizes jetzt nur noch positive Werte annehmen. Die gewonnenen Funktionen $P_i$ und $Q_i$ stellen offenbar in bezug auf Orthogonalitätseigenschaften eine Verallgemeinerung der trigonometrischen Funktionen Sinus und Kosinus dar, und stehen zu den komplexen Funktionen $\varphi^i$ im selben Verhältnis wie die trigonometrischen Funktionen zur Exponentialfunktion.

Entwickeln wir einen Kern — z. B. $p(s, \sigma)$ — nach den neuen Funktionen, so treten vier Gruppen von Koeffizienten auf: $A_{ik}$, $B_{ik}$, $C_{ik}$, $D_{ik}$, entsprechend den Kombinationen $P_i(s)\,P_k(\sigma)$, $P_i(s)\,Q_k(\sigma)$,

$Q_i(s) P_k(\sigma)$, $Q_i(s) Q_k(\sigma)$. Die neuen reellen Koeffizienten ergeben sich aus den früheren komplexen nach folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} A_{ik} &= \frac{1}{4} \quad (p_{ik} + p_{ki} + p_{i,-k} + p_{-k,i}), \\ B_{ik} &= \frac{i}{4} (-p_{ik} + p_{ki} + p_{i,-k} - p_{-k,i}), \\ C_{ik} &= \frac{i}{4} \quad (p_{ik} - p_{ki} + p_{i,-k} - p_{-k,i}), \\ D_{ik} &= \frac{1}{4} \quad (p_{ik} + p_{ki} - p_{i,-k} - p_{-k,i}). \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Als Symmetriebedingungen gelten:

$$A_{ik} = A_{ki}, \quad B_{ik} = C_{ki}, \quad C_{ik} = B_{ki}, \quad D_{ik} = D_{ki}. \tag{25}$$

Ordnen wir die Zeilen und Kolonnen in der Reihenfolge $P_1 Q_1 P_2 Q_2 \ldots P_n Q_n \ldots$, so zeigt die Quantenmatrix $U$ jetzt folgende Struktur:

$$\begin{array}{cc|cc|c} 0 & U_1 & 0 & 0 & \ldots \\ -U_1 & 0 & 0 & 0 & \ldots \\ \hline 0 & 0 & 0 & U_2 & \ldots \\ 0 & 0 & -U_2 & 0 & \ldots \\ \hline \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \ldots \end{array} \tag{26}$$

Die reellen positiven Größen $U_1$, $U_2$, ... bedeuten hierbei die reziproken absoluten Beträge der Eigenwerte des Kernes. Im Sinne der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenbedingung sind alle diese Stellen praktisch mit 1 zu besetzen. Auch die Energiematrix $W$ zeigt eine ganz analoge Struktur, nur daß da an Stelle der $U_i$ die Energieniveaus $W_i$ treten. Für die rechnerische Verwertung der Grundgleichungen ist die komplexe Schreibweise und die komplexe Form der Eigenfunktionen durch ihre Einheitlichkeit der reellen Form bei weitem überlegen.

Zum Schlusse sei noch eine einfache Bemerkung gemacht, die es gestattet, einen charakteristischen Zug der neuen Theorie in elementarer Weise zu demonstrieren. Die Normierung der komplexen Eigenfunktionen $\varphi^i(s)$ hat nach der Gleichung (23) zu geschehen. Diese Bedingung genügt offenbar nicht zur eindeutigen Bestimmung des Normierungsfaktors, es bleibt vielmehr noch ein komplexer Faktor $\gamma_i$ frei, für den nur die Bedingung

$$\gamma_i \bar{\gamma}_i = 1 \tag{27}$$

erfüllt sein muß. Wir können also

$$\gamma_i = e^{i\alpha_i} \tag{28}$$

setzen, wobei die $\alpha_i$ beliebige Winkel bedeuten dürfen. An Stelle der Funktionen $\varphi^i(s)$ können wir somit ebensogut auch die Funktionen $e^{i\alpha_i}\varphi^i(s)$ wählen. Das bedeutet aber folgendes. Haben wir durch irgend ein System $p_{ik}$ und $q_{ik}$ eine Lösung unserer Bewegungsgleichungen und der Quantenbedingung gefunden, so ist auch

$$p'_{ik} = p_{ik}e^{i(\alpha_i - \alpha_k)} \quad \text{und} \quad q'_{ik} = q_{ik}e^{i(\alpha_i - \alpha_k)} \tag{29}$$

eine Lösung. Die Energieterme $W_i$ sowie die absoluten Beträge $|p_{ik}|$, $|q_{ik}|$ werden dabei nicht geändert. Die Eigenschaft, auf die Born und Jordan bei der Untersuchung des harmonischen Oszillators hingewiesen haben, daß in jeder Zeile (oder Kolonne) eine Phase unbestimmt bleibt, ist eine notwendige allgemeine Eigentümlichkeit der Theorie und beruht darauf, daß die komplexen Eigenfunktionen des Quantenkernes nicht vollständig zu normieren sind, sondern nur bis auf je eine willkürliche Phasenkonstante.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, April 1926.

# Anlaufstrom und Geschwindigkeitsverteilung bei Oxydkathoden.

Von **H. Rothe** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. April 1926.)

Die Geschwindigkeitsverteilung von Glühelektronen, die von Oxydkathoden technischer Dreielektrodenrohre emittiert werden, wird durch Messung des Anlaufstromes bestimmt.

1. Theorie des Anlaufstromes. In früheren Arbeiten des Verfassers[1]) wurde bereits erwähnt, daß die Geschwindigkeitsverteilung von Glühelektronen, die von Oxydkathoden emittiert werden, zwar dem Maxwellschen Verteilungsgesetz folgt, daß aber die mittlere Geschwindigkeit dieser Elektronen größer ist, als es die kinetische Gastheorie erfordert. Es läßt sich die Geschwindigkeitsverteilung experimentell durch Messung des Stromes $i$ ermitteln, der gegen ein verzögerndes Potential $E$ anlaufen kann. Die Theorie dieses Anlaufstromes wurde bereits von Schottky[2]) für zylindrische Elektrodenanordnung gegeben. Unter geringen Vernachlässigungen erhält er dabei für genügend dünne Glühdrähte ($r/R < 1/30$; $r$ = Glühdrahtradius, $R$ = Anodenradius), sobald die verzögernde Spannung $E > 3\,E_0$ wird

$$i = i_0 \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{E}{E_0}} \cdot e^{-\frac{E}{E_0}} \text{ Amp./cm}^2. \tag{1}$$

($i_0$ Sättigungsstrom bei der Kathodentemperatur $T$, $E_0$ mittlere Geschwindigkeit der Elektronen in Volt bei derselben Temperatur.)

Es gruppieren sich also die Geschwindigkeiten der Elektronen nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz um die mittlere Geschwindigkeit $E_0$, die die kinetische Gastheorie zu

$$E_0 = \frac{RT}{q} = 0{,}83 \,.\, 10^{-4}\, T \text{ Volt} \tag{2}$$

ergibt. [($R$ Gaskonstante, bezogen auf ein Molekül = $1{,}3 \,.\, 10^{-23}$ Joule/Grad, $T$ absolute Temperatur, $q$ Ladung des Elektrons = $1{,}56 \,.\, 10^{-19}$ Coulomb.)

Da die Funktion (1) im wesentlichen eine Exponentialfunktion ist, muß die graphische Darstellung von log $i$ über $E$ eine Gerade ergeben, sobald $E$ genügend groß und der Elektronenstrom so klein ist, daß sich zwischen Anode und Kathode durch Raumladung kein Potentialminimum

[1]) H. Rothe, ZS. f. Phys. **36**, 737, 1926.
[2]) W. Schottky, Ann. d. Phys. **44**, 1011, 1914.



mehr ausbilden kann. Die Spannung $E$, bei der kein Potentialminimum mehr auftritt, läßt sich zwar nicht direkt angeben, jedoch hat Schottky in der erwähnten Arbeit Grenzwerte angegeben, und zwar die Spannung $\mathfrak{Q}_1$, unterhalb der sicher ein Potentialminimum auftritt, und die Spannung $\mathfrak{Q}_2$, oberhalb der sicher kein Potentialminimum mehr auftritt. Das untere Potentialminimum ergibt sich zu

$$\mathfrak{Q}_1 = \frac{29\,400 \, . \, i}{\sqrt{\frac{\pi}{4} E_0}} \left(R \, . \ln \frac{R}{r} - R\right) \tag{3}$$

und wird am besten auf graphischem Wege durch den Schnittpunkt der aufgenommenen Anlaufstromkennlinie und der Kurve nach Gleichung (3) ermittelt. Das obere Grenzpotential $\mathfrak{Q}_2$ ist bei den gebräuchlichen Elektrodenabmessungen um einige zehntel Volt höher, jedoch wird der Anlaufstrom mit guter Annäherung schon richtig gemessen, wenn $E > \mathfrak{Q}_1$ ist.

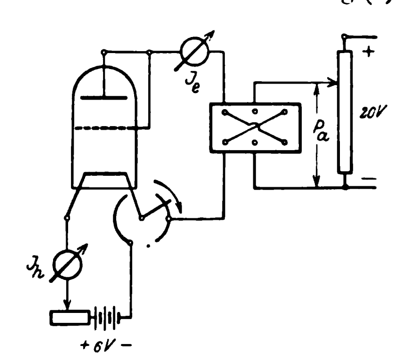


Fig. 1.
Schaltung zur Aufnahme der Anlaufstrom-Kennlinien.

2. **Messung des Anlaufstromes.** An einer großen Zahl technischer Oxydkathodenrohre wurde in der Schaltung nach Fig. 1 der Elektronenstrom in Abhängigkeit von der Spannung zwischen Gitter-Anode (beide waren leitend miteinander verbunden) und Kathode aufgenommen. Um diese Spannung genau angeben zu können, wurde der Schottkysche Schalter verwendet, bei dem ein rotierender Kontakthebel während je einer halben Umdrehung den Heizkreis, während der anderen halben Umdrehung den Anodenkreis schließt, so daß niemals beide Kreise gleichzeitig geschlossen sind. Der Heizstrom wurde mit einem Hitzdrahtinstrument gemessen, der Emissionsstrom mit einem Spiegelgalvanometer von $4{,}6 \, . \, 10^{-9}$ Amp./mm größter Empfindlichkeit, dessen Meßbereich durch Nebenschlüsse beliebig erweitert werden konnte. Die Temperaturen der Kathoden waren schon bei einem früheren Versuch[1]) in Abhängigkeit vom Heizstrom aus ihren Widerständen bestimmt worden, indem durch Erhitzen im elektrischen Ofen bis etwa 360° C der Temperaturkoeffizient der Heizdrähte bestimmt wurde.

---

[1]) H. Rothe, l. c.

In Fig. 2 sind die Anlaufstrom-Kennlinien eines holländischen Oxydrohres dargestellt, und zwar ist der Strom in logarithmischem Maßstabe über der Spannung aufgetragen. In die Kurven ist das Grenzpotential $\Omega_1$ nach Schottky eingetragen. Es zeigt sich, daß die Meßpunkte unterhalb dieses Grenzpotentials sehr gut auf einer Geraden liegen, wodurch der exponentielle Charakter der Kurven aufs beste bestätigt wird.

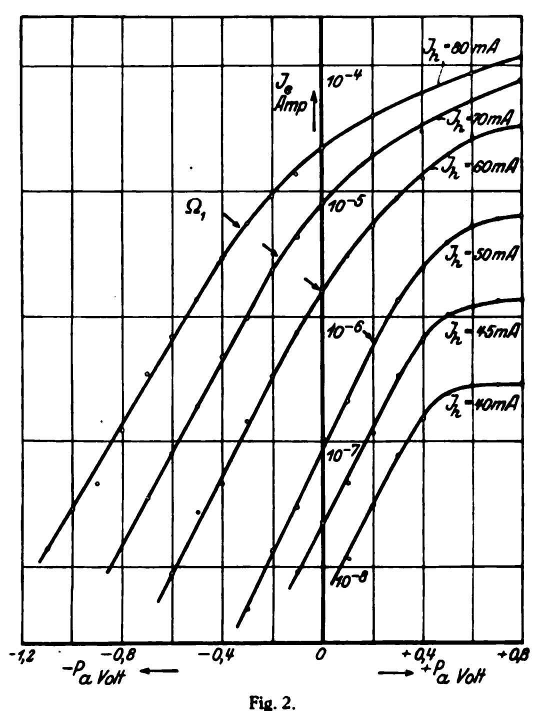



Fig. 2.
**Holländisches Oxydrohr, Anlaufstrom-Kennlinien.**

Die Auswertung der Kurven für $J_h > 50$ mA — nur für diese ist die eingangs erwähnte Bedingung $E > 3\,E_0$ erfüllt — erfolgte nach der in der Schottkyschen Arbeit angegebenen Art. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt, und zwar enthält Spalte 1, 2 und 3 Heizstrom, tatsächlich gemessene Temperatur und Sättigungsstrom und Spalte 4 und 5 den aus dieser Temperatur mit Gleichung (2) errechneten bzw. den experimentell gefundenen Wert von $E_0$. Beide Werte unterscheiden sich also ganz beträchtlich voneinander, und zwar ist die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen größer, als es der gemessenen Kathodentemperatur entspricht oder anders ausgedrückt: es emittiert die Kathode

Tabelle 1. Holländisches Oxydrohr.

| $J_h$ mA | $T$ abs. | $J_s$ Amp. | $E_0$ Volt theoretisch | $E_0$ Volt gemessen | $T$ abs. scheinbar | $\frac{E_0 \text{ gemessen}}{E_0 \text{ theoretisch}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 80,0 | 923 | $2{,}3 \cdot 10^{-3}$ | 0,079 | 0.124 | 1450 | 1,57 |
| 70,0 | 858 | $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ | 0,074 | 0,116 | 1350 | 1,57 |
| 60,0 | 788 | $8{,}0 \cdot 10^{-5}$ | 0,067 | 0,110 | 1290 | 1,64 |
| 50,0 | 718 | $7{,}0 \cdot 10^{-6}$ | 0,062 | 0,096 | 1110 | 1,55 |

im Verhältnis zur Anzahl der langsamen Elektronen eine der Theorie nach zu große Zahl von schnellen Elektronen. Die „scheinbare Kathodentemperatur", die sich mit dieser gemessenen mittleren Geschwindigkeit errechnet, ist in Spalte 6 eingetragen und das Verhältnis des gemessenen und theoretischen Wertes von $E_0$ in Spalte 7. Es zeigte sich bei Untersuchung der verschiedensten Rohre, auch von solchen, die, an die Diffusionspumpe angeschmolzen, im besten Vakuum tagelang entgast waren, daß dieses Verhältnis für jedes Rohr bei verschiedenen Temperaturen fast konstant ist, während es bei verschiedenen Rohren zwischen den Grenzwerten 1,5 und 2,2 schwankt.

3. Diskussion der Ergebnisse. Es lag natürlich nahe, diese Diskrepanz in einer Falschmessung der Kathodentemperatur zu suchen, denn es bereitet gerade die Temperaturmessung oxydbedeckter Oberflächen große Schwierigkeiten. Da aber die Temperatur aus dem Heizdrahtwiderstand und nicht durch optische Methoden bestimmt wurde, müssen die Werte als ziemlich zuverlässig betrachtet werden. Es können wohl Fehler auftreten, die aber sicherlich 10 Proz. nicht übersteigen werden. Die Abweichung zwischen der gemessenen und der „scheinbaren" Temperatur ist jedoch bei allen Rohren bedeutend größer, beträgt sie doch z. B. beim holländischen Oxydrohr für $J_h = 80$ mA 81 Proz. und bei schwächerer Heizung noch mehr. Eine zweite Fehlermöglichkeit wäre die ungleiche Temperaturverteilung längs des Heizdrahtes. Aus dem Widerstand der Kathode läßt sich nur deren mittlere Temperatur bestimmen, während für die Emission die Stelle höchster Temperatur maßgebend ist. Bei Rohren mit dickem Heizdraht ist dies zweifellos von größerem Einfluß, es zeigen solche Rohre auch durchweg größere Abweichungen. Jedoch besitzt das holländische Oxydrohr, von dem die Meßergebnisse in der Tabelle mitgeteilt sind, einen sehr dünnen Heizdraht, so daß bei diesem die Heizleistung trotz der niedrigen Temperatur in der Hauptsache durch Strahlung und nicht durch Wärmeleitung der Enden abgeführt wird, so daß dieser Draht bis auf kurze Stücken an

den Enden vollkommen gleichmäßig glüht. Sollte ungleichmäßige Temperaturverteilung die Abweichungen erklären, so müßten längs des Heizdrahtes Temperaturunterschiede von mehreren hundert Grad auftreten, die für das Auge genau so gut sichtbar sein müßten, wie die Temperaturunterschiede bei den verschiedenen Heizströmen, die nur gegen 80 bis 100° betragen und sehr deutlich zu bemerken sind. Eine Temperaturdifferenz zwischen der Metallseele und der Oxydoberfläche kann auch nicht zur Erklärung beitragen, müßte doch dann die Widerstandsmessung zu hohe Temperaturen ergeben, da die Oberfläche höchstens niedrigere Temperatur als der Kern haben kann.

Da also Fehlerquellen in der Versuchsanordnung und wesentliche Falschmessung der Temperatur nicht vorliegen können, muß diese vergrößerte Emission von schnellen Elektronen in ursächlichem Zusammenhang mit der Wirksamkeit von Oxydkathoden stehen, ohne daß bis jetzt darüber Näheres ausgesagt werden kann.

4. Zusammenfassung. Die Geschwindigkeitsverteilung von Glühelektronen, die von Oxydkathoden technischer Dreielektrodenrohre emittiert werden, wird durch Messung des Anlaufstromes bestimmt. Es folgt diese zwar dem Maxwellschen Verteilungsgesetz, jedoch ist die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen 1,5 bis 2,2 mal so groß, als die Kathodentemperatur der kinetischen Gastheorie nach erfordert.

Dresden, Inst. f. Schwachstromtechn. d. Techn. Hochsch., 17. April 1926.

# Über Adsorption von Gasen an Glas- und Silberpulvern.

Von **Felix Durau** in Münster i. W.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 30. März 1926.)

**In vorliegender Arbeit wurde die Regenersche Hypothese, die die Unterschreitungen des Wertes des Elektrons auf adsorbierte Gase zurückführt, nachgeprüft, indem die Zahl der Gasschichten, die sich auf Glas- und Silberpulvern von bekannter Oberfläche niederschlagen, bestimmt wurde. Große Sorgfalt wurde auf den Aufbau der Apparatur verwandt, um den Effekt messen zu können. Die Hypothese ist mit den Ergebnissen vorliegender Arbeit nicht im Einklang. Weiter wurde auf Grund der Reversibilitätserscheinungen festgestellt, daß es sich bei der Adsorption von Kohlendioxyd an Glas und von Wasserstoff und Stickstoff an Silber um eine reine Adsorption handelt, während bei der Aufnahme von Luft durch Silber zu der Adsorption noch eine Chemosorption hinzutritt.**

1. Einleitung. Aus den bisher vorliegenden Untersuchungen der Frage nach der Zahl der Schichten, die sich bei der Adsorption niederschlagen, kann man den Schluß ziehen, daß die Zahl der adsorbierten Schichten gering ist. So zeigte Langmuir[1]), daß an Glimmer-, Glas- und Platinflächen sich eine monomolekulare Schicht ausbildet. Zu demselben Resultat kamen Paneth und Vorwerk[2]), die bei der Adsorption von Ponceaurot R R an Bleisulfatkristallen eine monomolekulare Schicht gefunden haben. Dasselbe Ergebnis erhielten Fajans und Frankenburger[3]), die feststellten, daß bei der Adsorption von Silberionen an Bromsilber jedes 4 bis 10 Bromion ein Silberion anlagert, wobei jedoch nicht Sättigung erzielt war. Indem sie nun ihre Versuchsergebnisse mit denen von Lottermoser und Rothe[4]) vergleichen, die die Adsorption von $AgNO_3$ an $AgJ$ untersucht haben, sprechen sie die Vermutung aus, daß bei Sättigung auf jedes Bromion der Oberfläche ein Silberion kommen würde. Gerhard C. Schmidt und F. Durau[5]) untersuchten die Adsorption von Methylviolett B B und Diamantfuchsin an gewöhnlichem Fensterglase und fanden bei der Annahme eines würfelförmigen Moleküls zwei Schichten. Eine monomolekulare Schicht würde jedoch vorhanden sein, wenn als Form der Farbstoffmoleküle Parallelepipede, deren Höhe 2,8 mal so groß wie die Grundkante ist, angenommen würden, eine Annahme, die bei der kettenförmigen Gestalt der Moleküle nicht

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361, 1918.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **101**, 445, 1922.
[3]) Ebenda **105**, 255, 1923.
[4]) Ebenda **62**, 359, 1908.
[5]) Ebenda **108**, 128, 1923.

unwahrscheinlich ist. Zu ähnlichen Resultaten kam F. Schelte[1]), der die Adsorption von Äthylviolett und Methylenblau an demselben Fensterglase und die Adsorption von Methylviolett, Äthylviolett, Diamantfuchsin und Methylenblau an dem Schottschen Bleiglas 19 523 untersucht hat. Euler[2]) dagegen kommt bei der Untersuchung der Adsorption von Elektrolyten an Metallflächen zu dem Schluß, daß sich eine drei- bis vierfache Schicht ausbildet.

Kayser[3]) hat die Adsorption von $NH_3$ und $SO_2$ an Glasfäden bekannter Oberfläche untersucht. Um aus den adsorbierten Gasmengen, die er festgestellt hat, die Zahl der Schichten zu erhalten, habe ich folgende Rechnungen durchgeführt. Da die Moleküldurchmesser von $NH_3$ und $SO_2$ nicht bekannt sind, habe ich sie gleich dem des Kohlendioxydmoleküls, also gleich $32 . 10^{-9}$ cm[4]) gleichgesetzt. Unter der Annahme, daß jedes Molekül eine Fläche von $d^2$ qcm einnimmt, falls $d$ der Durchmesser des Moleküls ist, und daß die adsorbierten Moleküle sich nebeneinander lagern, kann man die Zahl der Moleküle berechnen, die 1 qcm bei einer monomolekularen Schicht einnehmen kann. Aus den Versuchsergebnissen kann man entnehmen, wieviel Moleküle von 1 qcm adsorbiert werden, so daß das Verhältnis der Zahl der tatsächlich adsorbierten Moleküle zu der Zahl der Moleküle bei einer monomolekularen Schicht den Grad der Bedeckung der Oberfläche angibt. Bei der ersten Versuchsreihe von Kayser bedeckt sich die Oberfläche der Glasfäden, wobei die Bedeckung in Prozenten im Vergleich zu einer monomolekularen Schicht ausgedrückt ist, bei einem Druck von 395,9 mm zu 62 Proz., bei 610 mm zu 125, bei 822,1 mm zu 220 und bei 976,8 mm zu 420 Proz. Die zweite Versuchsreihe liefert bei einem Druck von 244,4 mm eine Bedeckung von 22, bei 415,3 mm von 89 und bei 538,3 mm von 136 Proz., während bei der dritten Versuchsreihe bei einem Druck von 274 mm 35, bei 482 mm 61, bei 639 mm 86 und bei 760 mm 125 Proz. der Oberfläche bedeckt ist. Diese Zahlen zeigen, daß bei niedrigen Drucken nur ein Teil der Oberfläche bedeckt wird, während bei höheren Drucken, falls sie sich dem Sättigungsdruck nähern, mehrere Schichten sich ausbilden, weil das Adsorptiv sich auf der Oberfläche kondensiert. Eine graphische Darstellung zeigt, daß eine Übereinstimmung der einzelnen Versuchsreihen nicht vorhanden ist, was Kayser[5]) auf die großen Tem-

[1]) ZS. f. phys. Chem. **114**, 394, 1925.
[2]) ZS. f. Elektrochem. **28**, 2, 446, 1922.
[3]) Kayser, Wied. Ann. **14**, 450, 1881.
[4]) Landolt-Börnstein, S. 121.
[5]) l. c. S. 459.

peraturschwankungen zurückführt. Dasselbe Bild ergibt der Versuch mit $SO_2$, wo bei einem Druck von 450,6 mm 22, bei 621,4 mm 43, bei 744 mm 106, bei 847,7 mm 150 und bei 915,9 mm 350 Proz. der Oberfläche bedeckt sind. Der Sättigungsdruck des $SO_2$ ist bei einer Temperatur von 0°, bei der die Versuche Kaysers ausgeführt wurden, 1165 mm[1]).

Chappuis[2]) benutzte bei seinen Versuchen die Methode von Magnus, gegen die manche Bedenken vorgebracht werden können. Führt man die Rechnungen durch, so wurde beim Wasserstoff[3]) eine Gasmenge abgegeben, die 40 Proz. der Oberfläche bedeckt hatte. Bei Luft betrug die abgegebene Gasmenge 93, bei $SO_2$ 167, bei $NH_3$ 235 bzw. 110 Proz. im Vergleich zu einer monomolekularen Schicht.

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um:

1. Die Regenersche[4]) Hypothese zu prüfen, welche die bekannte Unterschreitung des Wertes des Elektrons auf eine adsorbierte Gasschicht zurückführt.

2. Die Prüfung dieser Hypothese bedingt nun die Feststellung der Anzahl der adsorbierten Gasschichten. Radel[5]) stellte an Quecksilber- und Goldteilchen fest, daß von einem bestimmten Radius an abwärts mit großer Regelmäßigkeit Unterschreitungen des elektrischen Elementarquantums sich ergaben. Dies führte Regener[6]) auf eine Schicht adsorbierter Gase zurück. Eine Folgerung dieser Hypothese besteht darin, daß die Unterschreitungen des Wertes des Elektrons bei Kohlensäure, falls sie leichter als Luft adsorbiert wird, schon bei größeren Radien als bei Luft einsetzen. König[7]) bestätigte diese Folgerung durch seine Versuche, während die experimentellen Ergebnisse von Wasser[8]) mit den Resultaten von Radel und König im Widerspruch stehen. Er berechnete ferner, daß, falls man die Unterschreitungen des Elektronenwertes mit der Regenerschen Hypothese erklären will, die Gasschicht aus mehreren Hunderten von Molekellagen bestehen muß. Mit einer so großen Schichtenzahl steht das Ergebnis der Arbeit von

---

[1]) l. c. S. 468.

[2]) Chappuis, Wied. Ann. 8, 1 und 671, 1879.

[3]) l. c. S. 674 (korr. Werte).

[4]) Regener, Berl. Ber. 1920, S. 632; Die Naturw. **11**, 18, 1923. Vgl. ferner Kaufmann, Phys. ZS. **11**, 951, 1910; Ehrenhaft, Phys. ZS. **21**, 687, 1920.

[5]) ZS. f. Phys. **8**, 63, 1920.

[6]) Berl. Ber. 1920, S. 632. Die Naturw. **11**, 17, 1923.

[7]) ZS. f. Phys. **11**, 258, 1922.

[8]) Ebenda **27**, 237, 1924.

Langmuir in Widerspruch, der, wie schon erwähnt, zu einer monomolekularen Schicht kommt. Nun hat aber Langmuir mit seiner Versuchsanordnung die Adsorption nur bis zu einem Druck von 0,1 mm Hg messen können, während die Bestimmungen des Elementarquantums durchweg bei Atmosphärendruck vorgenommen werden. Die Adsorbentien entgaste er nur bei Temperaturen von 300 bis 370°, und das nur eine oder drei Stunden, so daß man die Befürchtung nicht von der Hand weisen kann, daß die Oberfläche nicht vollständig gasfrei war.

Ein drittes Ziel dieser Arbeit war, zu entscheiden, ob die Aufnahme von Gasen durch verschiedene Adsorbentien eine reine Adsorption ist oder ob daneben eine feste Lösung oder eine Chemosorption [1]) auftritt. Aus der bekannten Adsorptionsgleichung

$$y = K x^b$$

läßt sich nicht entscheiden, ob es sich um eine Ad-, Ab- oder Chemosorption handelt [2]). Gesichtspunkte, die zwischen einer Adsorption oder einer festen Lösung entscheiden, sind z. B. von Mecklenburg [3]), McBain [4]) [5]) und Sieverts [6]) angegeben worden. Ein weiteres Kriterium, ob eine Adsorption, feste Lösung oder Chemosorption vorliegt, besteht in der Entscheidung, ob ein Adsorptiv durch das Adsorbens reversibel oder irreversibel adsorbiert ist; auf die Bedeutung der Reversibilität für die reine Adsorption wird in der Literatur wiederholt hingewiesen.

2. Vorversuche mit Kohle. Für die Versuche mit Kohle wurde der Apparat von Titoff [7]) benutzt. Ein Blindversuch, der genau so wie ein eigentlicher Versuch ausgeführt wurde, wobei jedoch das Adsorbens fehlte, zeigte, daß die Meßgenauigkeit für die vorliegenden Zwecke zu gering war. Dies erklärt sich aus den verschiedenen Temperaturen in den oberen und unteren Teilen der an sich hohen Apparatur, trotzdem die Temperatur an einer Anzahl von Stellen des Apparates gemessen und in der Rechnung berücksichtigt wurde. Aus den Versuchen an Kokosnußkohle sei nur folgendes mitgeteilt: Die Adsorption von Stickstoff an Kokosnußkohle ist, soweit sich mit dieser Versuchsanordnung

---

[1]) Zsigmondi, Kolloidchemie, 5. Aufl., S. 81—123.
[2]) Derselbe, ebenda, S. 90—92.
[3]) ZS. f. phys. Chem. 83, 609, 1913.
[4]) Ebenda 68, 471, 1909.
[5]) Freundlich, Kapillarchemie 1922, S. 148 und 205.
[6]) Literaturangaben: Freundlich, Kapillarchemie 1922, S. 205 und 206.
[7]) ZS. f. phys. Chem. 74, 641, 1910.

entscheiden ließ, reversibel. Die Reversibilitätskurve fiel mit der Adsorptionskurve vollständig zusammen. Die Reversibilitätsversuche wurden abwärts bis zu einem Druck von 0,5 mm geführt. Wegen der geringen Meßgenauigkeit — bei den beiden Versuchsreihen wurde zehnmal Gas zugeführt und neunmal entnommen — konnte eine geringe Irreversibilität durch Versuchsfehler verdeckt worden sein. Deshalb wurde die Frage der Reversibilität auf folgende Weise nachgeprüft. Aus der Adsorptionskurve wurde die adsorbierte Gasmenge bei einem Druck von 0,5 mm entnommen, die Gasmenge im Apparat berechnet und anschließend ein Adsorptionsversuch aufgenommen. Da diese Adsorptionskurve mit der ersten vollständig zusammenfällt, so ist Reversibilität vorhanden, da bei einer Irreversibilität die zweite Kurve unter der ersten liegen müßte. Auch das nachfolgende Entgasen der Kohle spricht für eine Reversibilität, da beim zweiten Erhitzen auf 500° eine geringe Gasmenge abgegeben wurde. Dagegen wurde bei einem Luftversuch eine beträchtliche Irreversibilität gefunden. Da jedoch diese Versuchsreihe nicht wiederholt wurde, kann ihr kein großer Wert beigelegt werden, weil ein Versuchsfehler dies Resultat vorgetäuscht haben konnte.

3. Beschreibung des Apparates. Die Vorversuche ergaben, daß die Meßgenauigkeit des benutzten Apparates zu gering war, um einwandfreie Messungen zu erzielen. Kennt man die Oberfläche des Adsorbens, so kann man bei Annahme einer monomolekularen Schicht die Gasmenge berechnen, die adsorbiert wird. Ist diese klein, so wird man sie nur dann messen können, wenn folgende Gesichtspunkte beachtet werden:

1. Die Temperaturschwankungen müssen gering sein, daß sie den Effekt nicht verdecken.

2. Die Oberfläche des Adsorbens muß groß und

3. das tote Volumen, d. h. der Raum im Apparat, der nicht vom Adsorbens erfüllt ist, klein und genau bestimmt sein.

Punkt 2. und 3. haben entgegengesetzten Einfluß, da bei größerer Pulvermenge die Oberfläche wächst, gleichzeitig sich aber auch der tote Raum zwischen den Pulverkörnern vergrößert. Ist in den Apparat, dessen totes Volumen $V$ ccm beträgt, eine solche Gasmenge eingeleitet, daß unter der Annahme, daß nichts adsorbiert würde, der Druck $p$ mm betragen würde, und werden nun von der Oberfläche des Adsorbens $v$ ccm Gas adsorbiert, so stellt sich ein Druck $x$ ein, der ebenso groß ist, wie wenn keine Adsorption stattgefunden, das tote Volumen aber um

$v$ ccm vergrößert worden wäre. Der Druck $x$ berechnet sich nach der Formel

$$Vp = (V + v)\,x.$$

Der Effekt ist dann gut meßbar, falls die Druckdifferenz $p - x$ groß ist. Das tote Volumen des Apparates setzt sich aus dem toten Volumen zwischen den Pulverkörnern und dem außerhalb des Pulvers zusammen. Zu den Versuchen ist eine solche Pulvermenge zu nehmen, daß das Verhältnis des toten Raumes außerhalb des Pulvers zu dem toten Volumen zwischen den Pulverkörnern klein ist. Ist dies der Fall und würde man dann eine doppelt so große Pulvermenge wählen, so würden bei der doppelt so großen Oberfläche statt $v$ ccm $2\,v$ ccm adsorbiert werden, gleichzeitig aber auch der gesamte tote Raum in großer Annäherung statt $V$ ccm $2\,V$ ccm betragen, so daß $x$ denselben Wert beibehalten, also auch die zu beobachtende Druckdifferenz $p - x$ dieselbe sein würde. Um das tote Volumen außerhalb des Adsorbens klein zu machen, wurden Kapillarrohre von 1,5 bis 2 mm gebraucht, die jedoch den Nachteil haben, bei kleinen Drucken den zu evakuierenden Gasen einen großen Widerstand entgegenzusetzen. Sehr feines Pulver, das die Oberfläche groß und den toten Raum im Adsorbens klein gemacht hätte, durfte deshalb nicht angewandt werden, weil die Pulverkörner sich allzu sehr gegenseitig bedecken und Kapillarräume in zu hohem Maße auftreten würden.

Der Apparat ist in Fig. 1 dargestellt und besteht in der Hauptsache aus dem Adsorptionsgefäß $A$ und der Meßvorrichtung $B$. Letztere dient dazu, Volumen und Druck des eingeleiteten Gases zu messen. Sie setzt sich aus dem Meßrohr $r_1$ und dem Manometerrohr $r_2$ zusammen, die unten miteinander kommunizieren und durch einen Quecksilberverschluß $Hg^{I}$ voneinander abgeschlossen werden können. Diese Glasröhren hatten einen Durchmesser von 10 mm und waren als möglichst zylinderisch ausgesucht. Der Zweck des Hahnes $h_1$ wird sich aus der Beschreibung der Reversibilitätsversuche ergeben. Hinter den beiden Rohren $r_1$ und $r_2$ befand sich eine 90 cm lange in Millimeter geteilte Spiegelglasskale. An das Rohr $r_1$ war das Kapillarrohr $r_3$ angeschmolzen, das sich zu den Quecksilberhähnen $h_2$ und $h_3$ gabelte. Durch den Hahn $h_2$ konnte das Meßrohr $r_1$ von dem Adsorptionsgefäß $A$ abgeschlossen werden, das, da es aus schwer schmelzbarem Glas, die anderen Teile des Apparates aus gewöhnlichem Glase bestanden, durch den Schliff $s$ an das Kapillarrohr $r_4$ angesetzt war. Die Quecksilberdichtung des Schliffes bestand aus einem Gummistopfen, der auf dem Kapillarrohr des Adsorptionsgefäßes saß und auf den ein Glasrohr, in das Quecksilber gefüllt wurde, gesetzt

wurde. Durch den Hahn $h_3$ war der Apparat über den Hahn $h_4$ und das Phosphorpentoxydgefäß $C$ mit den Pumpen, über den Hahn $h_5$ mit dem Gasometer $D$ verbunden. Evakuiert wurde mit der Molekularluftpumpe und einer Kolbenpumpe als Vorpumpe, beide nach Gaede. Das Adsorptionsgefäß wurde in einem elektrischen Ofen erhitzt.

Der Gasdruck, der an den Glasröhren $r_1$ und $r_2$ abgelesen wurde, war nur dann richtig, wenn die Spiegelglasskale senkrecht stand. Dieses wurde so erreicht, daß mit einem Normalmaßstab, der frei aufgehängt wurde, ein Kathetometer senkrecht gestellt wurde, worauf dann mit diesem Kathetometer die Skale in eine senkrechte Lage gebracht wurde. Die Ablesungen an der Skale stimmten, falls der Apparat evakuiert war, mit den Ablesungen am Institutsbarometer überein, nachdem die Ablesungen auf 0° korrigiert worden waren.

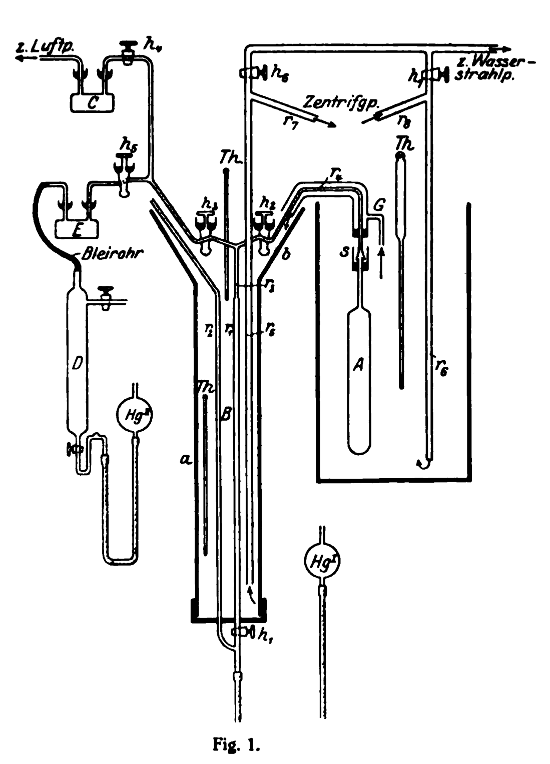


Fig. 1.

Die Temperatur wurde auf folgende Weise in dem Apparat konstant gehalten. Das Adsorptionsgefäß befand sich in einem großen Kessel, der 120 Liter faßte. Durch diese große Wassermenge wurde erreicht, daß die Temperaturschwankungen in diesem Wasserbade nur Bruchteile eines $^1/_{10}{}^0$ betrugen. Die Meßvorrichtung $B$ und die beiden Quecksilberhähne $h_2$ und $h_3$ befanden sich in einem weiten Glasrohre $a$, auf das oben ein Blechtrichter $b$ wasserdicht aufgekittet war und das unten mit Klebwachs wasserdicht verschlossen war. Über das Kapillarrohr $r_4$, welches das Meßrohr $r_1$ mit dem Adsorptionsgefäß verband, war ein Gummischlauch gezogen, der durch die in der Fig. 1 gezeichnete Vorrichtung $G$ mit Wasser gefüllt werden konnte. Um nun in dem Glasrohr, das die Meß-

vorrichtung $B$ enthielt, die Temperatur konstant zu halten, wurde das Wasser durch eine Zentrifugalpumpe der Firma Kohl rund getrieben. Von zwei Glasröhren $r_5$ und $r_6$, die auf den Boden der beiden Wasserbehälter reichten, führten die Abzweigrohre $r_7$ und $r_8$ zur Zentrifugalpumpe, während sie durch die Hähne $h_6$ und $h_7$ mit der Wasserstrahlpumpe verbunden werden konnten, durch die es möglich war, Pumpe und Röhrensystem bis zu den Hähnen $h_6$ und $h_7$ mit Wasser zu füllen, die dann geschlossen wurden. Die Wasserströmung wird durch die Pfeile in der Fig. 1 angegeben. So wurde erreicht, daß die Temperaturschwankungen im Glasrohr, in dem die Meßvorrichtung war, etwa $\pm {}^1/_{10}{}^0$, in dem großen Wasserreservoir nur Bruchteile eines ${}^1/_{10}{}^0$ betrugen und durch Zusatz von warmem bzw. kaltem Wasser ausgeglichen wurden.

Der Apparat war mit Rohrschellen auf einem Brettergestell befestigt, das in den Blechtrichter hineinragte und nach der Seite des Adsorptionsgefäßes so weit reichte, daß die Kapillare des Adsorptionsgefäßes daran befestigt werden konnte.

Das Auskalibrieren des Apparates wurde äußerst sorgfältig und wiederholt ausgeführt. Einzelne Teile der Apparatur wurden vor dem Zusammenschmelzen mit Quecksilber ausgewogen. Das Meßrohr $r_1$ wurde sowohl als Ganzes wie in seinen einzelnen Abschnitten mit Quecksilber auskalibriert, während das Wasserbad, in dem der Apparat sich befand, die Versuchstemperatur 18° hatte. Diese Werte wurden mit Stickstoff mit Hilfe des Boyle-Mariotteschen Gesetzes nachgeprüft, auf diese Weise wurden ebenfalls die anderen Teile des Apparates geeicht. Bei dem Blindversuch, der weiter unten beschrieben wird, wurde das Volumen des Adsorptionsgefäßes vor und nach dem Anschmelzen der Kapillaren an das eigentliche Adsorptionsgefäß mit Quecksilber und Wasser bestimmt und gefunden, daß das Volumen sich durch das Anschmelzen nicht ändert. Bei den eigentlichen Versuchen wurde außer in einem Falle, wo Chloroform und Quecksilber verwandt wurden, nur mit Wasser ausgemessen, wobei folgendermaßen verfahren wurde. Auf das Kapillarrohr des Adsorptionsgefäßes wurde ein Gummistopfen und auf diesen ein Glasrohr gesetzt. Dann wurde das Adsorptionsgefäß in ein Wasserbad gebracht, mit Wasser gefüllt, wobei dieses gleichzeitig ausgekocht wurde, in ein Wasserbad von 18° gesetzt und dann gewogen, wobei die Wägungen auf den luftleeren Raum reduziert wurden. Das Auskalibrieren mit Wasser wurde mindestens einmal wiederholt; die chemische Wage durfte bis 500 g belastet werden.

Von einem Ausfrieren der Quecksilber- und Fettdämpfe wurde abgesehen, weil keine flüssige Luft zur Verfügung stand. Um die Diffusion der Quecksilberdämpfe in das Adsorptionsgefäß hinein möglichst gering zu machen, wurde darauf gesehen, daß, falls die Versuchsführung es ermöglichte, der Hahn $h_2$ geschlossen blieb. Da das Adsorptionsgefäß auf 600° erhitzt worden war, wurde es nach dem Abkühlen längere Zeit im Wasserbade gehalten, um die Nachwirkungsdilatationen des Adsorptionsgefäßes möglichst rückgängig zu machen.

4. Gang eines Versuches. War das Adsorbens entgast, der Apparat evakuiert und die Temperatur des Wasserbades längere Zeit auf 18° eingestellt, so wurden die Hähne $h_4$ und $h_2$ geschlossen und eine solche Menge Gas aus dem Gasometer durch Öffnen des Hahnes $h_5$ entnommen, daß die Adsorption bei dem gewünschten Druck stattfinden konnte. Nachdem die Hähne $h_5$ und $h_3$ geschlossen wurden und Druck und Volumen der eingeleiteten Gasmenge bestimmt waren, wurde das Meßrohr $r_1$ durch Öffnen des Hahnes $h_2$ mit dem Adsorptionsgefäß $A$ verbunden, Gleichgewicht abgewartet und die noch im Apparat befindliche nicht adsorbierte Gasmenge bestimmt. Die Differenz der zugeführten und der nach der Adsorption noch vorhandenen Gasmenge ergab den adsorbierten Betrag. Indem nun durch Heben des Quecksilberverschlusses Hg I die Quecksilberkuppe auf die Marke 870 eingestellt wurde — das tote Volumen des Apparates hatte dann seinen kleinsten Wert —, konnte bei einem höheren Druck gemessen werden. Sodann wurde nach Schließen des Hahnes $h_2$ und Öffnen der Hähne $h_3$ und $h_5$ von neuem Gas eingeleitet und so die Adsorptionsisotherme aufgestellt.

Die Reversibilitätsversuche wurden so ausgeführt, daß der Quecksilberverschluß möglichst tief gestellt, Druck und Volumen abgelesen, Hahn $h_2$ geschlossen und das Rohr $r_1$ evakuiert wurde. Nach Schließen des Hahnes $h_3$ wurde $h_2$ geöffnet und genau so verfahren. Da bei geringen Drucken das Volumen im Meßrohr $r_1$ klein war, so wurde nach Schließen des Hahnes $h_2$ und Öffnen der Hähne $h_3$ und $h_4$ trockene Luft eingelassen, der Quecksilberverschluß möglichst tief gestellt, der Hahn $h_1$ geschlossen und nun evakuiert, worauf Hahn $h_3$ geschlossen, Hahn $h_2$ eine Zeitlang geöffnet und dann wieder geschlossen wurde. Durch Öffnen des Hahnes $h_1$ wurde das Quecksilber langsam steigen gelassen, Druck und Volumen bestimmt und die so bekannte Gasmenge evakuiert. Nach Schließen des Hahnes $h_3$ und Öffnen des Hahnes $h_2$ konnte nun eine Messung bei einem bedeutend niedrigeren Drucke ausgeführt werden.

5. Darstellung der Gase. Die Gase wurde in einem Kolben entwickelt, in den die Reagenzien durch einen Hahn zugesetzt wurden. Um die Gefahr des Zerspringens dieses Kolbens zu vermeiden, wurde ein Sicherheitsventil angebracht, das aus einem 90 cm langen Glasrohr, welches in Quecksilber tauchte, bestand.

Stickstoff wurde aus Natriumnitrit und Ammoniumnitrat, wobei Kaliumbichromat zugesetzt wurde, gewonnen, in Waschflaschen mit Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, über Phosphorpentoxyd und über glühendes Kupferblech geleitet, wieder durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet und in das Gasometer *D* der Fig. 1 geleitet, das aus einem Glasrohr von 4 cm Durchmesser und 40 cm Länge bestand. Um das Gas aus dem Gasometer hinauszudrücken, diente der Quecksilberverschluß Hg II. Unten am Gasometer war ein S-förmig gebogenes Glasrohr, das oben eine kuppelartige Erweiterung trug, angeschmolzen und verhinderte, daß die beim Heben und Senken des Quecksilberreservoirs durch die Schlauchwände eintretende Luft in das Gasometer eindrang. Bevor das Gas durch den Hahn $h_5$ in den Apparat eintrat, wurde es in dem Phosphorpentoxydgefäß *E* getrocknet. Die einzelnen Teile des Gasentwicklungsapparates waren durch Schliffe und Bleirohre, die mit Siegellack gekittet waren, untereinander verbunden und konnten durch Hähne voneinander abgeschlossen werden. Vor jeder Gasentwicklung wurde die ganze Apparatur evakuiert, wobei die Hähne in dem Seitenweg der Waschflaschen, die nach Fig. 49 in Travers-Estreicher, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 39, konstruiert waren, geöffnet wurden, und der Entwicklungsapparat auf Dichtigkeit geprüft.

Wasserstoff wurde aus Aluminium und Natronlauge dargestellt, durch Wasser und Kaliumpermanganat gewaschen, über Phosphorpentoxyd geleitet, durch glühendes Kupfer vom Sauerstoff befreit und schließlich durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Zur Gewinnung von Kohlendioxyd wurde zu einer Natriumbicarbonatlösung Schwefelsäure tropfenweise zugegeben. Das Kohlendioxyd wurde durch konzentrierte Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen und durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Luft wurde durch die Hähne $h_4$ und $h_5$ in das Gasometer eingeleitet und in den Phosphorpentoxydgefäßen *C* und *E* getrocknet.

6. Blindversuch. Um nun die Apparatur auf ihre Genauigkeit zu prüfen, wurde ein Blindversuch mit Stickstoff, d. h. ein Versuch, der

genau so wie ein eigentlicher Versuch ausgeführt wurde, nur daß kein Adsorbens vorhanden war, angestellt, nachdem vorher das Adsorptionsgefäß bei 600° entgast worden war. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 angegeben; die drei letzten Zeilen enthalten den Reversibilitätsversuch. In der ersten Kolonne ist der Druck in mm Hg, in der zweiten die jedesmal neu eingeleitete bzw. entnommene Gasmenge, in der dritten die gesamte Gasmenge, in der vierten gleichsam die Gasmenge, die nicht adsorbiert worden war und die, da ja kein Adsorbens vorhanden war, mit den Werten der dritten Kolonne übereinstimmen müßte, angegeben, in der fünften stehen die Differenzen zwischen den Werten der dritten und vierten Kolonne, die die Größe der Versuchsfehler angeben. Die Übereinstimmung ist als befriedigend zu bezeichnen. Die Gasmengen sind in Kubikzentimetern reduziert auf 0° und 760 mm Druck angegeben.

Tabelle 1. Blindversuch.

| Druck | Neu zugeleitete Gasmenge | Gesamte Gasmenge | Festgestellte Gasmenge | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 11,5 | 0,228 | 0,228 | 0,228 | 0,000 |
| 36,6 | 0,499 | 0,727 | 0,726 | + 0,001 |
| 240,7 | 7,995 | 8,722 | 8,725 | — 0,003 |
| 439,7 | | | 8,723 | — 0,001 |
| 603 | | | 28,452 | + 0,008 |
| 747,1 | 19,738 | 28,460 | 28,412 | + 0,048 |
| 871,5 | | | 28,486 | — 0,026 |
| 450,3 | 13,051 | 15,409 | 15,391 | + 0,018 |
| 182,8 | 7,453 | 7,956 | 7,988 | — 0,032 |
| 90,7 | 4,765 | 3,190 | 3,242 | — 0,051 |

Dasselbe Bild ergab ein zweiter Blindversuch. Diese Zahlen sind zugleich ein Beweis dafür, daß der Apparat gut auskalibriert ist.

7. Oberfläche des Glaspulvers I. Glas- und ebenso Silberpulver wurden gewählt, weil Methoden vorlagen, mit denen die Oberfläche dieser Pulver bestimmt werden konnte. In der Arbeit von Gerhard C. Schmidt und F. Durau[1]) wurde bei der Adsorption von Farbstoffen an gewöhnlichem Fensterglase gezeigt, daß bei Sättigung 1 qcm eine bestimmte Farbstoffmenge adsorbiert. Von diesem Fensterglase war eine Pulvermenge vorhanden, die zum Teil früher zu Farbstoffversuchen verwandt war. Um eine einwandfreie Oberfläche bei diesem Pulver herzustellen, wurde es mit NaOH und $Na_2CO_3$ bei 90° behandelt und so die oberste Glasschicht gelöst. Es wurde die Adsorptionsisotherme mit Methylviolett BB aufgenommen und aus dem Sätti-

[1]) l. c.

gungswert die Oberfläche des Glaspulvers zu 14,217 qm festgestellt, wobei 1 g des Glaspulvers eine Oberfläche von 431,23 qcm hatte. Das Glaspulver I. ebenso das Glaspulver II, war so grob, daß es durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro Quadratzentimeter nicht hindurchging.

8 Spezifisches Gewicht des Glaspulvers I. Auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde große Sorgfalt gelegt, weil bei der beträchtlichen Glasmenge von 329,7841 g eine mangelhafte Bestimmung einen ansehnlichen Fehler in dem Wert des toten Volumens zur Folge haben würde. Nachdem die Glaspulvermenge abgewogen war, wurde das Pyknometer zur Hälfte mit Wasser gefüllt, so daß das Glaspulver bedeckt war, und dann in einem Wasserbade einige Stunden gekocht, bis die Luftbläschen, die sich an einzelne Glaskörner gesetzt hatten, beseitigt waren. Darauf wurde es vollständig mit heißem Wasser gefüllt, in ein Wasserbad von 18° gebracht — bei dieser Temperatur wurden auch die Adsorptionsversuche ausgeführt — und gewogen. Das spezifische Gewicht wurde auf den luftleeren Raum reduziert. Beim nicht erhitzten Glaspulver ergab es sich aus drei Versuchen zu 2,5366, beim erhitzten ebenfalls aus drei Versuchen zu 2,5409, so daß das spezifische Gewicht des auf 570° erhitzten Glaspulvers größer war, was bei der Berechnung der Versuchsresultate berücksichtigt wurde.

9. Größe des zu erwartenden Effekts. Nachdem nun die Größe der Oberfläche und das tote Volumen bekannt waren, konnte die Größe des zu erwartenden Effekts berechnet werden. Beträgt die Oberfläche des Glaspulvers I $a = 142170$ qcm, ist die Zahl der Moleküle in 1 ccm $N = 2{,}77 \,.\, 10^{19}$ und nimmt man den Durchmesser des Stickstoffmoleküls zu $d = 31 \,.\, 10^{-9}$ cm [1]) an, so werden $v = \frac{a}{d^2 \,.\, N} = 5{,}341$ ccm Stickstoff adsorbiert, falls jedes Molekül eine Fläche von $d^2$ qcm bedeckt. Wird nun die Quecksilberkuppe im Rohr $r_1$ auf die Marke 870 eingestellt, weil dann der tote Raum den kleinsten Wert hat, so ergibt sich, falls die Adsorption unter einem Druck von 760 mm stattfindet und das tote Volumen im Apparat 80,147 ccm beträgt, nach der schon früher erwähnten Formel

$$Vp = (V + v)\,x,$$

der Druck $x$ zu 712,5 mm Hg, so daß eine Druckdifferenz von 47,5 mm beobachtet werden mußte. Da man den Druck auf $\pm$ 0,1 mm ablesen kann, so hätte sich 0,42 Proz. des Effekts noch messen lassen müssen. Berechnet man die Meßgenauigkeit nach dem Blindversuch, indem man den Wert 0,051 der fünften Kolonne der Tabelle 1 als größte Ab-

weichung in Betracht zieht, so hätte 1 Proz. des Effekts beobachtet werden können. Die Meßgenauigkeit ist deshalb geringer geworden, weil zu den Ablesefehlern des Druckes noch Temperaturschwankungen und Fehler beim Auskalibrieren hinzukommen. In Wirklichkeit wird die Meßgenauigkeit wegen der Fehlerquellen bei der spezifischen Gewichtsbestimmung noch etwas herabgesetzt, kann aber als befriedigend angesehen werden, was aus den Glaspulverversuchen hervorgehen wird. Nimmt man den Durchmesser des Wasserstoffmoleküls zu $23 \cdot 10^{-9}$ cm [1]) an, so werden 9,702 ccm Gas adsorbiert, die zu messende Druckdifferenz beträgt 82,1 mm Hg; die Meßgenauigkeit ist hier etwa doppelt so groß. Beim Kohlendioxydversuch werden bei einem Moleküldurchmesser [1]) von $32 \cdot 10^{-9}$ cm 5,012 ccm adsorbiert, während die Druckdifferenz 44,8 mm betragen müßte.

10. Das Entgasen des Glaspulvers I. Um das Glaspulver von den adsorbierten Gasen zu befreien, wurde es bei verschiedenen Temperaturen, nämlich Zimmertemperatur, 100, 400 und 570° entgast, worauf dann die Adsorptionsversuche angestellt wurden. Diese Art des Entgasens wurde durchgeführt, um erstens die Abhängigkeit der Adsorption von der Entgasungstemperatur festzustellen und zweitens um zu prüfen, bei welcher Temperatur die Glasoberfläche vollständig von Gasen frei ist. Da in der Literatur Angaben vorhanden sind, daß Glas bei 500° gasfrei sein soll, wurde besonders in dem Temperaturintervall 400 bis 570° die Temperatur sprungweise, jedesmal um etwa 50°, geändert, wobei möglichst weit evakuiert wurde.

Zuerst wurde das Glaspulver bei Zimmertemperatur entgast. Als nach längerem Evakuieren die Pumpen abgestellt wurden, wuchs der Druck erst schnell, dann allmählich an, bis es so aussah, daß sich ein Gleichgewichtsdruck einstellte. Mit jedem folgenden Evakuieren nahmen die Gleichgewichtsdrucke ab. Als ich schließlich einsah, wie schwer es war, das Glaspulver bis zu einem mit der Meßvorrichtung des Apparates nicht mehr meßbaren Druck zu entgasen, ließ ich den Apparat über Nacht stehen, so daß sich dann ein Druck von 1,85 mm einstellte, setzte die Gasmenge, die sich im Adsorptionsgefäß bis zum Hahn $h_2$ befand, in Rechnung und evakuierte bei geschlossenem Hahn $h_2$ das Meßrohr $r_1$, um darauf den Versuch anzustellen.

Beim Erhitzen des Glaspulvers auf 100°, das in einem Wasserbade vorgenommen wurde, war die Gasabgabe ebenfalls beträchtlich, was

[1]) Landolt-Börnstein, S. 121.

daraus hervorgeht, daß nach Abstellen der Pumpen bei einer Temperatur von 70° in einer Minute Drucke von 10 mm sich einstellten, die dann noch weiter anstiegen. Auch hier stellten sich Gleichgewichtsdrucke ein, die mit jedem weiteren Evakuieren kleiner wurden.

Ebenso war in dem Temperaturintervall von 100 bis 400° das Entgasen langwierig. Die Gasabgabe war so beträchtlich, daß, als die Pumpen abgestellt wurden, sich Drucke von 90 mm einstellten. Die durch das Erhitzen entweichenden Gase bestanden, wie es sich aus der Absorbierbarkeit durch $P_2O_5$ zeigte, zum großen Teil aus Wasserdampf. besonders bei niedrigen Temperaturen. Das Entgasen bei 570° wurde drei Tage lang im Gange gehalten, so daß schließlich nach Abstellen der Pumpen die Druckzunahme in längerer Zeit kaum meßbar war, trotzdem weiter bei 570° erhitzt wurde, worauf dann ein Versuch angestellt wurde. Auch bei den weiteren Adsorptionsversuchen wurde vorher bei dieser Temperatur entgast.

Es taucht die Frage auf, woher die losgelösten Gase stammen. Sie können erstens nur von den Gasen herrühren, die sich an der Oberfläche und in der Quellschicht, falls eine solche vorhanden ist, befinden. Zweitens: Sie diffundieren allmählich aus dem Innern des Glases heraus, wo sie entweder gelöst oder mechanisch eingeschlossen sind. Drittens: Sie bilden sich durch Zersetzung des Glases. Sicherlich wird ein großer Teil der losgelösten Gase von der Oberfläche und der Quellschicht herrühren, was schon aus der Gasabgabe bei Zimmertemperatur hervorgeht. da die Diffusionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur äußerst klein ist. Welch beträchtliche Gasmengen vom Glase beim Liegen an der Luft ab- bzw. adsorbiert werden, zeigt folgender Versuch. Etwa 120 g des auf 570° erhitzten und zu den Versuchen gebrauchten Glaspulvers adsorbierten nach Herausnahme aus dem Adsorptionsgefäß in einigen Stunden 0,0276 g, während die Adsorption vor der ersten Wägung natürlich nicht festgestellt werden konnte, nach drei Monaten betrug die Zunahme 0,1617 g. Sehr wahrscheinlich beruht diese Gewichtszunahme auf einem Niederschlagen von Wasserdampf und einer Bindung von Kohlensäure.

Ein beträchtlicher Teil der Gase stammt den Beobachtungen nach aus dem Innern des Glases, worauf auch das dreitägige Entgasen hinweist. Selbst am dritten Tage nahm der Druck zu, als die Pumpen abgestellt wurden, und wuchs bis zu einem Werte an, um dann äußerst wenig zuzunehmen. Wurde darauf evakuiert und die Pumpen wieder abgestellt, so stellte sich ein etwas geringerer Enddruck ein. Diese geringe Differenz zwischen diesen beiden Enddrucken spricht dagegen,

daß die Gase von der Oberfläche stammen, viel wahrscheinlicher ist es, daß die Gase langsam aus dem Innern herausdiffundieren. Die losgelösten Gase können von einer Zersetzung des Glases nicht herrühren, weil dagegen die sich immer wieder einstellenden Gleichgewichtsdrucke sprechen.

Es läßt sich der Einwand erheben, daß Gase aus dem Innern zur Oberfläche wandern, die Oberfläche absättigen und so eine Adsorption der eingeführten Gase verhindern. Dieser Einwand wird auf folgende Weise zu entkräftigen versucht. Wie schon erwähnt, wurde vor jedem Versuch nach dem ersten Entgasen bei 570° wieder erhitzt und evakuiert. Trotzdem nun Stickstoff und Wasserstoff, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, vom Glaspulver nicht adsorbiert werden, wurde beim zweiten Erhitzen auf 570° eine geringe Gasabgabe beobachtet. Diese Gasmenge, die erst bei höheren Temperaturen sich losgelöst hatte, war an sich gering, so daß sie nur einen Bruchteil des zu erwartenden Effekts ausmachte, trotzdem aber von einer solchen Größe, daß sie noch gut hätte gemessen werden können. Da ferner bei sämtlichen Versuchen am Glaspulver I (siehe nächsten Abschnitt) die Werte der Adsorptionsversuche sich mit den entsprechenden Werten der Reversibilitätsversuche decken, also Reversibilität herrscht, so kann diese Gasabgabe nicht davon herrühren, daß etwas Gas irreversibel adsorbiert worden ist. Deshalb muß man annehmen, daß die Gase allmählich aus dem Innern des Glases herausdiffundieren, und zwar merklich nur aus den obersten Glasschichten. Allmählich bildet sich an der Oberfläche des Glases eine gasfreie Schicht, die dadurch entstanden zu sein scheint, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Gase nahe an der Oberfläche — es bilden sich gleichsam Bahnen durch die entweichenden Gase aus, so daß die Reibung geringer wird — größer ist als im Innern des Glases. Daß die Diffusionsgeschwindigkeit im Innern des Glases bei Zimmertemperatur gleich Null ist, zeigt sich daran, daß Glasapparaturen vakuumdicht halten. Selbst bei 620° ist sie, wie der Abschnitt 16 zeigt, so gering, daß selbst im Verlauf einiger Stunden mit der Meßvorrichtung der Apparatur keine Druckzunahme zu beobachten war. Um nun den Einfluß der Diffusion gering zu machen, wurde das Glaspulver so lange entgast, bis selbst nach längerer Zeit keine Druckzunahme festgestellt wurde. Um nun diese gasfreie Schicht möglichst groß zu machen, wurde dann noch mehrere Stunden lang weiter entgast. Nach Beendigung des Entgasens wurde durch die Art der Versuchsführung der Einfluß der Diffusion vermindert. Nach Abstellung der Heizung blieben die Pumpen bis zum

Erkalten in Betrieb, so daß Gase, die an die Oberfläche gelangten, sofort fortgenommen wurden. Hatte das Adsorptionsgefäß Zimmertemperatur angenommen, so wurde es sofort in das Wasserbad gebracht, Temperaturgleichgewicht abgewartet und anschließend der Versuch angestellt.

11. Versuche an Glaspulver I. Nachdem das Glaspulver bei Zimmertemperatur bis zu einem Druck von 1,85 mm entgast war, so daß sich im Adsorptionsgefäß bis zum Hahn $h_2$ 0,147 ccm Gas von 0° und 760 mm Druck befanden, wurde die Adsorptionsisotherme von Stickstoff, der bei der Feststellung der Abhängigkeit der Adsorption von der Entgasungstemperatur verwandt wurde, aufgenommen und ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Die vier letzten Zeilen, in denen der Druck wieder abnimmt, stellen den Reversibilitätsversuch dar.

Tabelle 2.

Adsorbens: Glaspulver I. Adsorptiv: Stickstoff. Entgasungstemperatur: 18°. Oberfläche 14,2 qm.

| Druck | Neu hinzugefügte bzw. entnommene Gasmenge | Gesamte Gasmenge | Nicht adsorbiert | Adsorbiert |
|---|---|---|---|---|
| 1,85 | — | 0,147 | 0,147 | — |
| 62,15 | 7,113 | 7,260 | 7,284 | — 0,024 |
| 72,5 | | | 7,266 | — 0,006 |
| 330,8 | 33,210 | 40,470 | 40,506 | — 0,036 |
| 404,55 | | | 40,546 | — 0,076 |
| 866,95 | 55,357 | 95,827 | 95,822 | + 0,005 |
| Reversibilitätsversuch. | | | | |
| 548,35 | 10,964 | 84,979 | 85,013 | — 0,034 |
| 381,1 | 31,267 | 53,712 | 53,790 | — 0,078 |
| 281,1 | 16,437 | 37,275 | 37,333 | — 0,058 |
| 217,75 | 9,733 | 27,542 | 27,531 | — 0,011 |

In der ersten Kolonne ist der Druck in mm Hg, in der zweiten die neu hinzugefügte bzw. entnommene Gasmenge, in der dritten die gesamte dem Apparat zugefügte Gasmenge, in der vierten die Gasmenge, die nach dem Versuch nicht adsorbiert ist, in der fünften die adsorbierte Gasmenge angegeben. Die Gasmengen sind in Kubikzentimetern angegeben und auf 0° und 760 mm reduziert. Die Tabelle zeigt, daß eine Adsorption nicht stattfindet; jedoch kann man hier den Einwand machen, daß die Glasoberfläche mit Wasser und Gasen trotz der großen Gasabgabe gesättigt ist.

Der Adsorptionsversuch mit Stickstoff nach dem Entgasen bei 100° ist in der Kolonne 2. Stickstoffversuch der Tabelle 3 angegeben. Hier

und ebenfalls in den folgenden Versuchen sind die Kolonnen 2, 3 und 4 der Tabelle 2 fortgelassen, da sie von der Größenordnung der Tabelle 2 sind. Ebenso wie der 2. Stickstoffversuch weist auch der Adsorptions- und Reversibilitätsversuch des 3. Stickstoffversuches, der in Tabelle 3 unter Kolonne 3. Stickstoffversuch geführt wird. auf keine Adsorption hin. Das Gleichgewicht stellte sich, wie bei allen Stickstoffversuchen, augenblicklich ein, ein Zeichen, daß entweder nichts adsorbiert wird oder, falls dies doch der Fall ist, die Adsorption augenblicklich vor sich geht.

Tabelle 3.

**Adsorbens: Glaspulver I. Adsorptiv: Stickstoff. Oberfläche 14,2 qm.**

| 2. Stickstoffversuch Entgasungstemp. 100° Adsorptionsversuch | | 3. Stickstoffversuch Entgasungstemperatur 400° | | | | 4. Stickstoffversuch Entgasungstemp. 570° Adsorptionsversuch | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Adsorptionsversuch | | Reversibilitätsversuch | | | |
| Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert |
| 4,8 | — 0,007 | 11,9 | — 0,005 | 540 | — 0,016 | 6,05 | — 0,013 |
| 4,9 | 0,000 | 12,45 | — 0,001 | 374,5 | — 0,029 | 6,05 | + 0,005 |
| 52,8 | — 0,004 | 65,3 | — 0,010 | 276,5 | + 0,005 | 47 | — 0,005 |
| 55,05 | — 0,012 | 73,2 | + 0,010 | 213,7 | + 0,008 | 48,65 | + 0,007 |
| 194,35 | — 0,056 | 259,6 | — 0,054 | 169,9 | + 0,014 | 172,95 | + 0,003 |
| 217,5 | — 0,048 | 329,1 | — 0,019 | 138,5 | + 0,026 | 191,65 | — 0,003 |
| 487,5 | — 0,015 | 563,3 | + 0,030 | 114,4 | + 0,045 | 431 | + 0,067 |
| 608,65 | — 0,024 | 665,15 | + 0,044 | 95,95 | + 0,053 | 508,5 | + 0,039 |
| 722,4 | — 0,031 | 753,6 | + 0,012 | — | — | 587,1 | + 0,014 |
| 860,3 | — 0,007 | — | — | — | — | 686,8 | + 0,045 |
| — | — | — | — | — | — | 762,8 | + 0,035 |

Nach dem Entgasen des Glaspulvers bei 570° wurde der 4. Stickstoffversuch angestellt, dessen Durchrechnung mit dem toten Volumen, wie es zu den drei vorhergehenden Versuchen benutzt worden war, eine negative Adsorption ergab. Dasselbe Ergebnis wiederholte sich bei den Wasserstoffversuchen und dem 5. Stickstoffversuch. Wie sich aus dem Auskalibrieren des Adsorptionsversuches nach den Versuchen mit dem Glaspulver I ergab, war das Volumen des Adsorptionsgefäßes, und somit auch der tote Raum im Apparat, durch das Erhitzen infolge des äußeren Überdrucks kleiner geworden und hatte so die negative Adsorption verursacht, während das durch das Erhitzen größer gewordene spezifische Gewicht des Glaspulvers einen entgegengesetzten Einfluß hatte, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß das Gesamtgewicht des Glaspulvers geringer geworden ist.

Berechnet man mit dem zu Anfang der Versuche bestimmten toten Volumen den 4. und ebenso den 5. Stickstoffversuch, während man das

größere spezifische Gewicht des Glaspulvers berücksichtigt, so zeigen die geraden Linien dieser Versuche, daß das Adsorptionsgefäß nach dem ersten Erhitzen auf 570° noch nicht seinen kleinsten Wert erreicht hat, da die negative Adsorption beim 5. Stickstoffversuch etwas größer war als beim 4. Versuch. Wurde aber beim 5. Stickstoffversuch die Rechnung mit dem richtigen toten Volumen, das nach diesem Versuch experimentell ermittelt wurde, durchgeführt, so ergab sich keine Adsorption, wie es aus Tabelle 4 unter 5. Stickstoffversuch hervorgeht. Macht man nun beim 4. Stickstoffversuch die Annahme, daß bei einem Druck von 760 mm keine Adsorption stattfindet, so kann man, wie leicht ersichtlich, die Korrektion aus der Lage der beiden Kurven berechnen, da die gesamte Kontraktion bekannt ist. Dann zeigt aber die Durchrechnung, daß auch bei anderen Drucken keine Adsorption stattfindet, wie es aus Tabelle 3 in der Kolonne 4. Stickstoffversuch zu ersehen ist. Bei der Berechnung

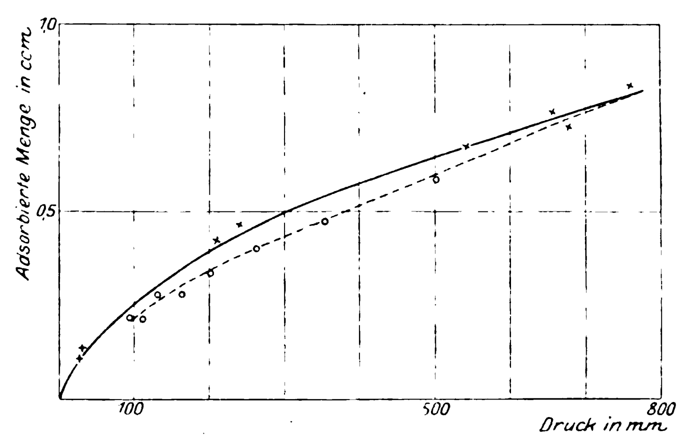



Fig. 2. Kohlensäureversuch an Glaspulver I.
Zeichenerklärung: × Adsorptionsversuch. ∘ Reversibilitätsversuch.

des Kohlensäureversuches wurde die Annahme gemacht, daß das Adsorptionsgefäß durch das vorhergehende Erhitzen sein kleinstes Volumen angenommen hat, das tote Volumen also dieselbe Größe wie beim 5. Stickstoffversuch hat. Dazu ist man deshalb berechtigt, weil die beiden Wasserstoffversuche, von denen nur der zweite in Tabelle 4 unter 2. Wasserstoffversuch angegeben ist, bei der Durchrechnung mit diesem toten Volumen keine Adsorption zeigen, während, falls das tote Volumen noch nicht diesen Wert angenommen hätte, also größer wäre, eine positive Adsorption vorhanden sein müßte. Wie aus Tabelle 4 unter Kolonne Kohlensäureversuch und der graphischen Darstellung in Fig. 2, wo auf

der Abszissenachse die Drucke, auf der Ordinatenachse die adsorbierten Mengen aufgetragen sind, ersichtlich ist, ergibt sich eine typische Adsorptionsisotherme. Der Reversibilitätsversuch, der, wie auch in den nächsten Figuren, durch die gestrichelte Kurve dargestellt wird, weist auf den reversiblen Charakter der Adsorption hin. Der systematische Gang im Sinne einer zu großen Reversibilität liegt innerhalb der Versuchsfehler und ist durch eine geringe fehlerhafte Bestimmung in der zugeleiteten oder entnommenen Gasmenge bedingt.

Die Versuche an Glaspulver ergeben somit:

1. Ein Einfluß der Entgasungstemperatur auf die Adsorption von Stickstoff durch Glaspulver wurde nicht festgestellt. Stickstoff wird nicht adsorbiert.

Tabelle 4.

Adsorbens: Glaspulver I. Entgasungstemperatur: 570°.
Oberfläche 14,2 qm.

| Kohlensäureversuch | | 2. Wasserstoffversuch | | 5. Stickstoffversuch | |
|---|---|---|---|---|---|
| Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert |
| 30,4 | 0,113 | 35,2 | — 0,026 | 51,4 | + 0,008 |
| 31,8 | 0,131 | 36,9 | + 0,003 | 52,3 | + 0,039 |
| 208,1 | 0,421 | 171,1 | — 0,018 | 176,6 | + 0,029 |
| 239,7 | 0,463 | 191,2 | — 0,032 | 198,5 | + 0,020 |
| (460,2) | (0,512) | 334,3 | — 0,030 | 379,3 | — 0,006 |
| 544,4 | 0,686 | 397,7 | — 0,050 | 500,5 | — 0,016 |
| 657,8 | 0,759 | 445,8 | — 0,065 | 615,9 | + 0,008 |
| 679,9 | 0,722 | 549,7 | — 0,045 | 750,9 | + 0,011 |
| 762,2 | 0,833 | 752,8 | — 0,110 | | |
| Reversibilitätsversuche. | | | | | |
| 501,4 | 0,581 | 532,1 | — 0,088 | 511,4 | + 0,026 |
| 353,5 | 0,468 | 368,8 | — 0,031 | 357,4 | + 0,049 |
| 264,6 | 0,397 | 272,6 | + 0,010 | 264,6 | + 0,062 |
| 205,7 | 0,345 | 210,6 | + 0,004 | 204,8 | + 0,072 |
| 164 | 0,279 | 167,7 | + 0,004 | 163,4 | + 0,061 |
| 133,7 | 0,275 | 136,5 | + 0,026 | 132,7 | + 0,081 |
| 111,3 | 0,213 | 112,8 | + 0,064 | 67,5 | + 0,077 |
| 93.2 | 0,218 | 56,7 | + 0,021 | 34,15 | + 0,048 |
| | | 27,9 | + 0,029 | | |

2. Ebenso konnte eine Adsorption von Wasserstoff nicht gemessen werden.

3. Kohlensäure wird reversibel adsorbiert.

12. Glaspulver II. Durch das Entgasen des Glaspulvers I war festgestellt worden, daß beträchtliche Gasmengen abgegeben wurden. Das Pulver lag nach seiner Vorbehandlung mit NaOH und $Na_2CO_3$, wie sie auf Seite 429 beschrieben worden war, längere Zeit an der Luft und

war ihren Einflüssen ausgesetzt. Um nun diese Fehlerquellen zu vermeiden, wurde aus demselben Fensterglase neues Pulver hergestellt, wobei folgendermaßen verfahren wurde. Das Glas wurde gemörsert, durch einen Magneten von Eisensplittern befreit, ausgesiebt und in eine Flasche mit einem Schliff hineingetan, wobei darauf gesehen wurde, daß das Glaspulver möglichst kurz mit der Luft in Berührung blieb. Dasselbe wurde auch beim Füllen des Adsorptionsgefäßes mit Glaspulver beachtet. Das spezifische Gewicht des nicht erhitzten Glaspulvers betrug 2,5367, 2,5366 und 2,5367, während das des erhitzten größer war. 1 g des Glaspulvers II hatte eine Oberfläche von 354,82 qcm, die gesamte Oberfläche betrug 10,505 qm. Bei diesem Pulver war trotz desselben Adsorptionsgefäßes die Oberfläche kleiner und der tote Raum größer als beim Glaspulver I, weil das Pulver gröber war. Die 10,505 qm adsorbieren bei Annahme einer monomolekularen Schicht 3,947 ccm Stickstoff von 0° und 760 mm Hg und lassen eine Druckänderung von 30,8 mm erwarten.

13. Entgasen des Glaspulvers II. Trotz Benutzung eines so hergestellten Glaspulvers wurden beim Entgasen beträchtliche Gasmengen abgegeben, die jedoch etwas geringer waren als beim Glaspulver I. Sie konnten nicht von einer Quellschicht herrühren, weil das Pulver möglichst wenig mit der Luft in Berührung war und sofort nach seinem Herstellen in das Adsorptionsgefäß hineinkam, das dann evakuiert wurde. Die Beobachtungen beim Entgasen waren dieselben wie beim Glaspulver I, so daß die dort gefundenen Ergebnisse hier bestätigt wurden. Aus dem langwierigen Entgasen sei nur folgendes mitgeteilt: Das Glaspulver war bei 400° vollständig entgast worden, worauf ein Adsorptionsversuch angestellt worden war. Danach wurde das Glaspulver bei Zimmertemperatur evakuiert und dann erhitzt. Als die Temperatur 240° betrug, stellte sich ein Druck von 0,2 mm ein, bei 370° ein Druck von 0,9 mm, der bei 600° auf 46 mm anwuchs, so daß eine Gasmenge von 2,6 ccm von 0° auf 760 mm Druck abgegeben war. Trotzdem nun dieses losgelöste Gas über Nacht mit dem Glaspulver in Berührung stand, wurden im Apparat noch 1,04 ccm festgestellt, so daß nur mehr als die Hälfte der losgelösten Gase adsorbiert worden war. Falls sich die Gasmenge von 2,66 ccm nur von der Oberfläche, nicht aus dem Innern gelöst hätte, so hätte man eine größere Adsorption erwarten dürfen. So ist der Schluß nicht von der Hand zu weisen, daß ein Teil der Gase aus dem Innern stammt. Macht man die Annahme, daß die Oberfläche des Glaspulvers, als bei 600° entgast wurde, trotz der 46 mm Druck gasfrei war,

so waren, indem von den 2,66 ccm 1,62 ccm wieder adsorbiert wurden, nur 41 Proz. der Oberfläche bei Annahme eines Moleküldurchmessers von $31 . 10^{-9}$ cm bedeckt. Ist die obige Annahme nicht ganz erfüllt, so würde die Bedeckung etwas größer sein. Nun wurde das nicht adsorbierte Gas evakuiert und das Glaspulver wieder erhitzt. Bei 280° stellte sich ein Druck von 2,8 mm ein, während er beim vorhergehenden Erhitzen bei 240° nur 0,2 mm, bei 370° erst 0,9 mm betrug. Ein Teil des vorhin adsorbierten Gases wird irreversibel zurückgehalten. Eine Löslichkeit kommt nicht in Frage, da die Diffusionsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur gering ist.

Schon aus den Beobachtungen beim Entgasen konnte man schließen, daß das Glaspulver vor allem im Innern noch Gase enthielt. Die Fragen, ob Glas sich vollständig entgasen läßt und wie groß die Gasmengen dann noch sind, wenn es vorher bei 600° entgast war, wurden mit folgender Versuchsanordnung geprüft: ein Kreuzstück aus Glas war durch Bleirohre und Siegellackkittung mit einem Rohr aus Pythagorasmasse, bezogen von der Sanitäts - Porzellanmanufaktur Haldenwanger, Spandau, einem McLeod und einem abgekürzten Barometer verbunden, während das vierte Zweigrohr zu den beiden Pumpen führte. Die Siegellackkittung der Glashaube, die das Versuchsrohr mit dem Bleirohr verband, wurde durch einen Föhnapparat gekühlt. Vor dem eigentlichen Versuch wurde das Rohr ausgepumpt und auf etwa 1100° erhitzt, um festzustellen, ob es dicht hielt, und um es zu entgasen. Darauf wurde es nach Abstellen der Pumpen zwei Stunden lang auf 1080° gehalten, wobei der Druck in dieser Zeit auf 0,22 mm stieg, ein Beweis, daß das Rohr dicht war. Diese geringe Druckzunahme rührt zum größten Teile von Gasen her, die sich allmählich von dem Rohr losgelöst hatten.

Etwa 75 g des bei den Versuchen erhitzten Glaspulvers II wurden zuerst bei 600° so lange entgast, bis es möglichst gasfrei war. Als nun die Temperatur auf 740° gesteigert wurde, stellte sich ein Druck von 8 mm ein, dem eine Gasmenge von 2,1 ccm entsprach. Bei dieser Temperatur wurde weitgehend entgast, worauf die Temperatur auf 1060° gesteigert wurde. Es stellte sich ein Druck von 10,4 mm ein, die losgelöste Gasmenge betrug 2,8 ccm von 0° und 760 mm Hg. Als nun evakuiert wurde, stellte sich ein Druck von 2 mm ein, der mit jedem weiteren Evakuieren kleiner wurde. Diese Gleichgewichtsdrucke sprechen gegen die Erklärung, daß die vertriebenen Gase von einer Zersetzung herrühren. Damit ist aber gezeigt, daß Glas, selbst wenn man es schmilzt, von Gasen nur schwer zu befreien ist. Im oberen kühleren

Teile des Versuchsrohres hatte sich, entweder als Schaum infolge der Gasabgabe oder infolge des Dampfdruckes einiger Komponenten des Glases, eine undurchsichtige, mit zahlreichen Hohlräumen versehene Masse abgesetzt, während das an der Rohrwandung des unteren Teiles des Rohres befindliche Glas geschmolzen und klar war, jedoch ebenfalls Blasen aufwies.

Die Versuchsreihen an Glaspulver I und II sind demnach mit einem Adsorbens ausgeführt worden, das im Innern noch Gase gelöst enthielt. Wie jedoch auf S. 433 gezeigt wurde, ist der Einfluß dieses gelösten Glases auf die Versuchsergebnisse vermieden worden, so daß die Oberfläche ungefähr gasfrei war. Da ferner die Adsorptionsversuche mit Stickstoff bei verschiedenen Entgasungstemperaturen vorgenommen und dann noch wiederholt (siehe nächster Abschnitt) worden waren, wobei jedesmal keine Adsorption gefunden wurde, so muß man den Schluß ziehen, daß eine Adsorption von Stickstoff auch bei völlig gasfreiem Glaspulver nicht stattgefunden hätte.

14. Versuche an Glaspulver II. Die Versuchsergebnisse an Glaspulver II sind in Tabelle 5 angegeben. Der Versuch mit Luft, der unter der Kolonne Luftversuch steht, ist nach einem Entgasen bei Zimmertemperatur angestellt, wobei trotz des langen Evakuierens nur bis zu einem Druck von 0,25 mm evakuiert wurde. In der zweiten, dritten und vierten Kolonne ist der 1., 2. und 3. Stickstoffversuch angegeben, die nach einem Entgasen bei Zimmertemperatur, 400 bzw. 600°, aufgestellt worden sind. Sie zeigen keine Adsorption an. Vergleicht man die drei Stickstofftabellen miteinander, so zeigt sich ein systematischer Gang im Sinne einer geringen Adsorption. Dies muß jedoch so erklärt werden, daß infolge des spezifischen Gewichts des Glaspulvers, das allmählich größer wird, das tote Volumen zunimmt und so diese Adsorption vortäuscht.

Tabelle 5.
Adsorbens: Glaspulver II. Oberfläche 10,5 qm.

| Luftversuch Entgasungstemp. 18° | | 1. Stickstoffversuch Entgasungstemp. 18° | | 2. Stickstoffversuch Entgasungstemp. 400° | | 3. Stickstoffversuch Entgasungstemp. 600° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert |
| 143,7 | — 0,058 | 75,5 | — 0,037 | 97,2 | — 0,002 | 62,8 | + 0,039 |
| 163,1 | — 0,054 | 83,2 | — 0,017 | 110,0 | + 0,001 | 68,4 | + 0,023 |
| 465,5 | — 0,052 | 221,6 | — 0,005 | 279,8 | — 0,032 | 209,6 | + 0,040 |
| 578 | + 0,010 | 269,1 | — 0,015 | 355,8 | — 0,024 | 251,7 | + 0,028 |
| 661,15 | — 0,010 | 438,7 | — 0,050 | 541,1 | + 0,025 | | |
| | | 544,3 | — 0,080 | 653,7 | + 0,027 | | |
| | | | | 753,8 | + 0,012 | | |

Die Versuchsergebnisse an Glaspulver II bestätigen somit die Resultate, die am Glaspulver I erzielt worden sind.

15. Silberpulver I und II. Die Versuche mit Silber konnten entweder mit Silberdrähten oder Silberpulver ausgeführt werden. Trotzdem die Oberfläche bei den Drähten geometrisch hätte ausgemessen werden können, wurde von ihrer Verwendung aus verschiedenen Gründen abgesehen, besonders weil vorausgesehen wurde, daß das tote Volumen groß werden und sich schwer bestimmen lassen würde. Es wurde daher mit Silberpulver gearbeitet. Das Pulver wurde durch Feilen einer Silberstange, die in einer Drehbank in Rotation versetzt wurde, gewonnen, auf einer blanken Messingplatte aufgefangen, durch einen Magneten von Eisensplittern befreit und sofort in eine Flasche mit Schliff hineingetan, um es möglichst wenig dem Einfluß der Luft auszusetzen. Beide Silberpulver waren so grob, daß sie durch ein Sieb mit 6400 Maschen pro Quadratzentimeter nicht hindurchgingen. Durch einen Vorversuch wurde das tote Volumen des Silberpulvers bestimmt, das größer als beim Glaspulver war.

Die Oberfläche des Pulvers wurde auf folgende Weise bestimmt[1]: Nach Versuchen von Herrn Qwade[2]) adsorbieren Silberdrähte, deren Oberfläche aus Länge und Querschnitt zu 3209,5 qcm berechnet wurde, bei der Sättigung $6{,}73 \cdot 10^{-4}$ g Äthylviolett. Ebenso wurde aus den Adsorptionsisothermen der beiden Silberpulver der Sättigungswert entnommen, so daß die Oberfläche berechnet werden konnte. An Stelle des Sonnenlichtes wurde mit elektrischem Licht photometriert, so daß die Versuche zu jeder Tageszeit ausgeführt werden konnten. Durch Blindversuche wurde festgestellt, daß die so abgeänderte Methode befriedigende Resultate ergab. 1 g des Silberpulvers I hatte eine Oberfläche von 150,3 qcm, 1 g des Silberpulvers II, das gröber war, eine Oberfläche von 118,27 qcm. Da vom Silberpulver I 701,47 g, vom Silberpulver II 693,53 g gebraucht wurden, betrug die Oberfläche 10,546 bzw. 8,202 qm. Diese Oberflächen adsorbieren bei Annahme einer monomolekularen Schicht 3,962 bzw. 3,081 ccm Stickstoff und lassen eine Druckänderung von 31,4 bzw. 24,6 mm erwarten. Vom Silberpulver II werden 5,598 ccm Wasserstoff adsorbiert, wobei die zu messende Druckänderung 43,5 mm beträgt.

Die spezifische Gewichtsbestimmung wurde ebenso wie beim Glaspulver vorgenommen, nur daß das Silberpulver noch länger im Wasser-

[1]) Wegen Einzelheiten des Verfahrens siehe G. C. Schmidt und F. Durau, l. c.
[2]) Werden später noch veröffentlicht.

bade ausgekocht werden mußte, um die Gasbläschen zu vertreiben, was beim erhitzten Silberpulver leichter war als beim nicht erhitzten. Das spezifische Gewicht beim nicht erhitzten Silberpulver I wurde aus 10 Bestimmungen zu 10,473 ermittelt, während es beim Silberpulver II beim nicht erhitzten Pulver aus 8 Versuchen zu 10,464, beim erhitzten aus 20 Bestimmungen zu 10,466 gefunden wurde.

16. Das Adsorptionsgefäß. Bei den Glaspulverversuchen war festgestellt worden, daß das Volumen des Adsorptionsgefäßes sich beim Erhitzen und Evakuieren infolge des äußeren Überdruckes verkleinert, zuletzt aber einen Endwert annimmt. Um dies bei den Silberversuchen zu vermeiden, wurde das leere Adsorptionsgefäß, nachdem es auskalibriert war, auf 620° erhitzt und dann das Volumen abermals bestimmt, wobei eine Kontraktion von 0,608 ccm gefunden wurde. Gleichzeitig wurde die Dichtigkeit und die Gasabgabe des leeren Adsorptionsgefäßes festgestellt. Trotz eines toten Volumens von etwa 160,6 ccm und einer Oberfläche von 300 qcm stellte sich, als nach dem Evakuieren bei Zimmertemperatur erhitzt wurde, bei 200° ein Druck von 3 mm ein; nach Auspumpen dieser Gase betrug bei 500° der Druck 1,2 mm; als darauf wieder evakuiert wurde, stellte sich bei 600° ein Druck von 0,5 mm ein. Nach längerem Entgasen bei 620° wurden die Pumpen abgestellt. Selbst nach Verlauf einiger Stunden, wobei weiter erhitzt wurde, konnte mit der Meßvorrichtung des Apparates kein meßbarer Druck beobachtet werden, die Gasabgabe beim Entgasen der Pulver nicht von einem Hindurchdiffundieren von Luft durch das Adsorptionsgefäß herrühren.

17. Entgasen des Silberpulvers. Zuerst wurde das Silberpulver bei Zimmertemperatur entgast. Nach Abstellen der Pumpen stellten sich die Gleichgewichtsdrucke schnell ein und nahmen mit jedem folgenden Evakuieren ab, wie folgende Drucke 4,9, 2,0 ... 1,2 ... zeigen. Um ebenfalls die Abhängigkeit der Adsorption von der Entgasungstemperatur festzustellen, wurde das Silberpulver zuerst bei 420°, darauf bei 600° entgast. Dabei wurden dieselben Verhältnisse wie beim Entgasen des Glaspulvers gefunden. Wie beträchtlich die Gasabgabe war, geht daraus hervor, daß, nachdem bei 340° möglichst gut entgast war und die Temperatur auf 413° gesteigert wurde, sich bei einem toten Volumen von 170 ccm ein Druck von 76 mm einstellte. Ein Teil dieser Gase stammt aus dem Innern, was aus folgendem Versuch zu ersehen ist. Das Silberpulver war bei 600° weitgehend entgast worden und blieb über Nacht im Vakuum stehen. Als am folgenden Tage das Entgasen fortgesetzt wurde, war bis 360° kein Druck abzulesen, bei 500° betrug

er 0,3 mm und wuchs bei 600° auf 2,4 mm an. Dieses Verhalten kann nur so erklärt werden, daß die Gase aus dem Innern, aber erst merklich bei höheren Temperaturen, herausdiffundieren. Erwähnt sei noch, daß diese Gasmenge nur einen Bruchteil des zu erwartenden Effekts ausmacht.

Ebenso wurde geprüft, ob die ausgetriebenen Gase wieder vollständig adsorbiert werden, was nicht der Fall ist. So wurden bei einer Steigerung der Temperatur von 130 auf 250° 2,86 ccm abgegeben, wovon wieder, als auf Zimmertemperatur abgekühlt wurde und diese Gase mit dem Silberpulver über Nacht in Berührung blieben, nur 1,41 ccm adsorbiert wurden. Bei einem zweiten Versuch wurde, als schon längere Zeit bei 600° entgast worden war, gefunden, daß von 0,62 ccm losgelösten Gasen 0,128 ccm wieder adsorbiert worden waren. Nimmt man an, daß die Oberfläche des Silberpulvers gasfrei war, so bedeckte sich die Oberfläche zu 20 bzw. 4,2 Proz. mit dem Adsorptiv.

Das Entgasen mußte tagelang fortgesetzt werden, bis eine Druckzunahme nach Abstellen der Pumpen nicht mehr gemessen werden konnte. Silberoxyd kann die Oberfläche des Pulvers nicht bedecken, weil bei 600° sein Zersetzungsdruck beträchtlich ist. Wie schon erwähnt wurde, ist der Einfluß der aus dem Innern des Silbers herausdiffundierenden Gase auf die Versuchsergebnisse gering. Um ihn möglichst auszuschalten, wurden dieselben Vorsichtsmaßregeln (siehe S. 433) beachtet wie beim Entgasen des Glaspulvers.

Ebenso wie beim Glaspulver sollte mit derselben Versuchsanordnung (vgl. S. 439) festgestellt werden, ob Silber sich vollständig von Gasen befreien läßt und wie groß die Gasmenge noch ist, falls das Silberpulver vorher bei 600° entgast war. Als Pulver wurden 205 g des erhitzten Silberpulvers II gebraucht, das zu den Versuchen benutzt worden war. Zuerst wurde es bei einer Temperatur von 640° so lange entgast, daß schließlich innerhalb einer Stunde der Druck nach Abstellen der Pumpen auf 0,21 mm stieg. Bei Erhöhung der Temperatur auf 925° stieg der Druck auf 19,1 mm. Als nun nachgeprüft wurde, ob diese ausgetriebene Gasmenge von 5,12 ccm wieder adsorbiert werden würde, zeigte es sich, daß nur ein geringer Bruchteil gebunden wurde. Nun wurde das Silberpulver bei 925° gut entgast und darauf die Temperatur auf 1000° gesteigert. Es stellte sich ein Druck von 29 mm ein, die Gasmenge betrug 7,8 ccm von 0° und 760 mm Hg. Damit war entschieden, daß sich im Silber noch beträchtliche Gasmengen befanden. Selbst nach stundenlangem Entgasen bei 1050° konnte mit dem Mc Leod eine Druckzunahme beobachtet werden.

Macht man nun die Annahme, daß das zu einer Stange geschmolzene Silber praktisch gasfrei war, so konnte, falls die Silberstange zu Pulver gefeilt wurde, eine Gasabgabe nur von der Oberfläche herrühren, weil die Diffusion von Gasen in die Silberstange hinein bei Zimmertemperatur unmerklich ist. Die im Vakuum geschmolzene Silberstange wurde gepulvert und folgender Versuch angestellt. Bei 220° betrug der Druck 2,2 mm, bei 520° 19 mm, bei 960° 40,6 mm und bei 1100° 48 mm Hg, dem eine Gasmenge von 12,8 ccm entsprach, reduziert auf 0° und 760 mm Hg.

Die Frage, ob diese große Gasmenge nur von der Oberfläche oder zum Teil auch aus dem Innern stamme, sollte durch die beiden folgenden Versuche entschieden werden. Zunächst wurden etwa 300 g Silber im Vakuum geschmolzen und möglichst gasfrei gemacht. Dann wurde die eine Hälfte dieser Silberstange — die Schnittfläche wurde durch die Achse des Zylinders gelegt — zu Pulver gefeilt, während die andere im Stück blieb. Es wurde sowohl die Gasabgabe des Silberpulvers, das zwei Tage an der Luft liegen blieb, wie auch die der Silberstange festgestellt. Nachdem der Apparat beim Silberpulverversuch bei Zimmertemperatur evakuiert worden war, wurde erhitzt, wobei sich bei 300° ein Druck von 11,6, bei 800° ein Druck von 66 und bei 1080° von 103 mm einstellte. Als darauf längere Zeit evakuiert worden war, wurden die Pumpen abgestellt. Der Druck stieg auf 3 mm an und nahm mit jedem weiteren Evakuieren ab. Bei der Fortsetzung des Entgasens am folgenden Tage stellte sich, trotzdem am Tage vorher weitgehend entgast war, ein Druck von 4 mm ein. Da bei weiterem Erhitzen noch Gase, wenn auch im geringeren Maße, abgegeben wurden, so muß der Schluß gezogen werden, daß ein Teil dieser Gase aus dem Innern stammt, und daß sich Silber äußerst schwer gasfrei darstellen läßt.

Diese beiden Schlüsse wurden durch den Versuch mit der Silberstange direkt bewiesen. Hier stieg der Druck bei 420° auf 10 mm, bei 710° auf 18 mm, bei 900° auf 26 mm und bei 1100° auf 36 mm. Nachdem diese ausgetriebene Gasmenge evakuiert worden war, stellte sich nach Abstellen der Pumpen ein Druck von 3,8 mm ein, der ebenfalls mit jedem folgenden Evakuieren abnahm. Die beiden Versuche zeigen, daß die losgelösten Gase sowohl von der Oberfläche wie aus dem Innern herrühren.

18. Versuche mit Silberpulvern. Mit dem Silberpulver I wurden nur zwei Adsorptionsisothermen mit Stickstoff aufgenommen, wobei der erste Versuch nach einem Entgasen bei Zimmertemperatur, der zweite nach einem Entgasen bei 380° angestellt wurde. Beide ergeben

eine Adsorption von Stickstoff und zeigen eine Reversibilität in der Adsorption an.

Beim Silberpulver II wurde die Abhängigkeit der Adsorption von der Entgasungstemperatur nicht wie beim Silberpulver I mit Stickstoff, sondern mit Luft ausgeführt. Leider war der 1. Luftversuch, der nach einem Entgasen bei Zimmertemperatur angestellt war, wegen eines Ablesefehlers nicht zu gebrauchen und konnte nicht wiederholt werden, zeigte jedoch eine Adsorption an.

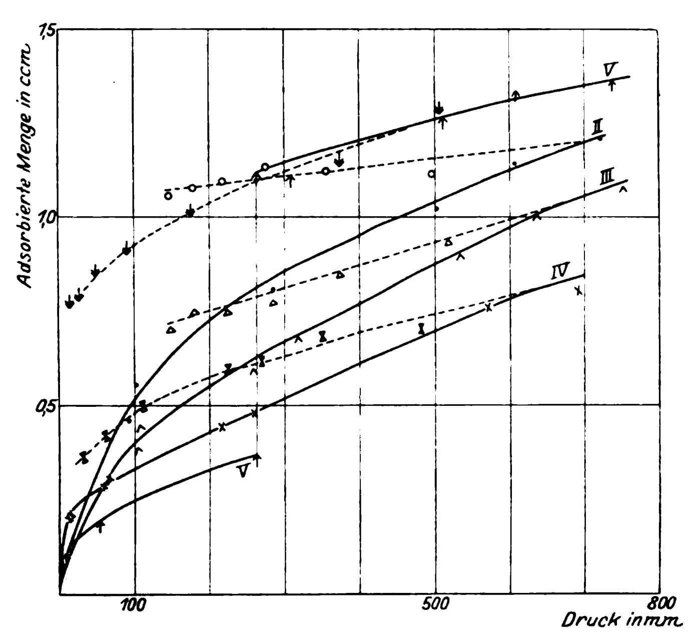



Fig. 3. Luftversuche an Silberpulver II.

• Adsorptionsversuch, • Reversibilitätsversuch } II. Luftversuch. ʌ Adsorptionsversuch, ▵ Reversibilitätsversuch } III. Luftversuch.
x Adsorptionsversuch, ⧖ Reversibilitätsversuch } IV. Luftversuch. † Adsorptionsversuch, ‡ Reversibilitätsversuch } V. Luftversuch.

Adsorptions- und Reversibilitätsversuch nach dem Entgasen bei 420° ist in Tabelle 6 unter der Kolonne 2. Luftversuch angegeben und in Fig. 3 als Kurve II graphisch dargestellt. Wie Reversibilitätsversuch und Kurve II in Fig. 3 zeigen, ist Luft irreversibel adsorbiert. Um nun die Frage der Reversibilität auf eine andere Weise zu prüfen, wurde das Silberpulver nach diesem Versuch zuerst bei Zimmertemperatur entgast und dann auf 420° erhitzt. Bei einem toten Volumen von 100 ccm und einem Druck von 20,2 mm betrug die losgelöste Gasmenge 1,05 ccm; ungefähr ebenso groß war der Betrag, der irreversibel adsorbiert war.

Tabelle 6.

Adsorbens: Silberpulver II. Oberfläche 8,2 qm.

| 2. Luftversuch Entgasungstemperatur 420° | | 3. Luftversuch Entgasungstemperatur 600° | | | 1. Stickstoffversuch Entgasungstemperatur 600° | | | 2. Stickstoffversuch Entgasungstemperatur 600° | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck | Adsorbiert | Druck | Adsorbiert | | Druck | Adsorbiert | | Druck | Adsorbiert | |
| 92,2 | 0,454 | 102,2 | 0,347 | 0,388 | 102,4 | 0,087 | 0,128 | 357,1 | 0,179 | 0,324 |
| 102,2 | 0,553 | 113,9 | 0,395 | 0,441 | 114,8 | 0,078 | 0,124 | 466,5 | 0,253 | 0,440 |
| 231,2 | 0,800 | 257,4 | 0,488 | 0,593 | 246,1 | 0,137 | 0,236 | 564,4 | 0,263 | 0,491 |
| 283,2 | 0,807 | 318,0 | 0,551 | 0,680 | 302,3 | 0,145 | 0,267 | 641,7 | 0,266 | 0,524 |
| 503 | 1,019 | 535,4 | 0,681 | 0,898 | 529,2 | 0,265 | 0,476 | | | |
| 607,7 | 1,139 | 636,8 | 0,742 | 1,001 | 618,1 | 0,276 | 0,526 | | | |
| 722,1 | 1,204 | 752,4 | 0,776 | 1,080 | 745,0 | 0,308 | 0,610 | | | |
| Reversibilitätsversuche. | | | | | | | | | | |
| 497,4 | 1,103 | 517,8 | 0,731 | 0,940 | 510,6 | 0,261 | 0,468 | 452,4 | 0,247 | 0,430 |
| 361,2 | 1,125 | 373,9 | 0,704 | 0,855 | 370,9 | 0,235 | 0,385 | 334,1 | 0,217 | 0,352 |
| 276,3 | 1,137 | 284,3 | 0,667 | 0,782 | 283,8 | 0,213 | 0,328 | 257,6 | 0,206 | 0,309 |
| 219,3 | 1,095 | 224,0 | 0,663 | 0,754 | 224,2 | 0,178 | 0,268 | 205,1 | 0,193 | 0,276 |
| 178,4 | 1,071 | 181,3 | 0,684 | 0,753 | 181,9 | 0,147 | 0,219 | 167,5 | 0,130 | 0,197 |
| 147,6 | 1,050 | 150 | 0,647 | 0,708 | 150,8 | 0,125 | 0,186 | 138,8 | 0,137 | 0,193 |
| | | | | | | | | 138,7 | 0,128 | 0,184 |
| | | | | | | | | 116,5 | 0,132 | 0,178 |
| | | | | | | | | 60,9 | 0,059 | 0,093 |

Zu den Versuchsreihen mit dem Silberpulver II wurde dasselbe Adsorptionsgefäß gebraucht wie beim Silberpulver I, das vor den Versuchen erhitzt worden war, um eine spätere Kontraktion zu vermeiden. Vor den Versuchen wurde die Volumenbestimmung des Adsorptionsgefäßes wiederholt und in guter Übereinstimmung mit dem früheren Werte gefunden. Wie nun die Versuchsreihen mit Luft zeigen werden, wurde wider alle Erwartung trotz des immer besser werdenden Entgasens des Adsorbens eine geringere Adsorption gefunden. Nach den Versuchen wurde festgestellt, daß dies zum Teil daher rührt, daß sich das Volumen des Adsorptionsgefäßes beim Entgasen verkleinert hat. Deshalb sind eigentlich nur der 2. Luftversuch in Tabelle 6 und der 2. Wasserstoffversuch mit einem bekannten toten Raum berechnet (vgl. Abschnitt 19, S. 452).

Aus diesem Grunde wurden die adsorbierten Werte des 3. Luftversuches, der nach dem Erhitzen des Silberpulvers auf 600° vorgenommen wurde, und ebenso die folgenden Versuche sowohl mit dem Anfangswert wie auch mit dem Endwert des toten Volumens berechnet. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Tabelle 6 unter der Kolonne 3. Luftversuch angegeben, wo unter der Kolonne „adsorbiert“ in der ersten Vertikalreihe die adsorbierte Menge mit dem Anfangswert des toten Volumens, in der

zweiten die mit dem Endwert berechnete angegeben ist, entsprechend bei den folgenden Versuchen. Die eigentlichen Werte liegen dazwischen; die adsorbierte Gasmenge ist geringer als beim vorhergehenden Versuch.

Im folgenden stellen sämtliche Kurven den Teil der Tabellen dar, der mit dem Endwert des toten Volumens berechnet ist (vgl. Abschnitt 19, S. 451). Der 3. Luftversuch ist in Fig. 3 als Kurve III angegeben. Wie Tabelle und Kurve zeigen, ist ebenfalls Irreversibilität vorhanden. Beim nachfolgenden Erhitzen löste sich eine Gasmenge, die ebenso groß war wie der irreversibel adsorbierte Betrag. Bei Aufnahme des 3. Luftversuches stellte sich sofort nach dem ersten Einleiten der Luft in das Adsorptionsgefäß ein Druck von 103,5 mm ein, der dann in einigen Minuten auf 102,2 mm fiel. Das Adsorptionsgleichgewicht stellte sich also erst in einigen Minuten ein, was ebenfalls auch bei den folgenden

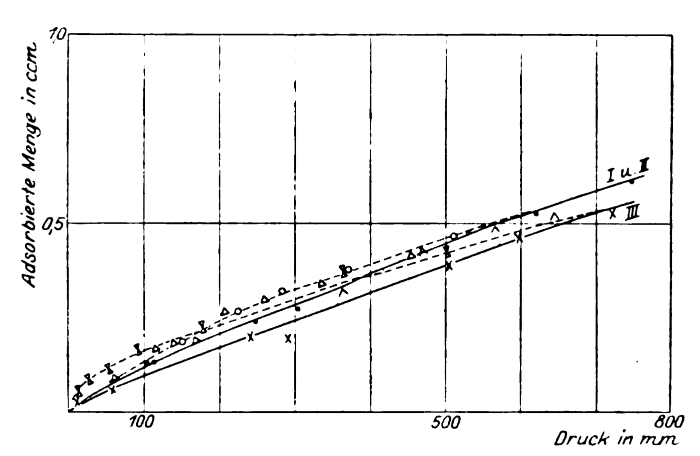



Fig. 4. Stickstoffversuche an Silberpulver II.

Zeichenerklärung: • Adsorptionsversuch, • Reversibilitätsversuch } 1. Stickstoffversuch.

Λ Adsorptionsversuch, Δ Reversibilitätsversuch } 2. Stickstoffversuch. X Adsorptionsversuch, X̲ Reversibilitätsversuch } 3. Stickstoffversuch.

Adsorptionsversuchen beobachtet wurde. Der Einwand, daß diese Zeitdauer durch allmähliches Hineindiffundieren in die Räume zwischen den Pulverkörnern verursacht wird, ist nicht stichhaltig, weil beim Glaspulver trotz der kleineren Zwischenräume sich das Gleichgewicht augenblicklich einstellte.

Nach dem 3. Luftversuch wurde, nachdem vorher das Silberpulver entgast war, ein Versuch mit Stickstoff aufgenommen, der in Tabelle 6 unter der Kolonne 1. Stickstoffversuch steht und in Fig. 4 als Kurve I dargestellt ist. Im Gegensatz zu den Luftversuchen ist hier Reversibilität

vorhanden. Der zweite Versuch mit Stickstoff, der in Tabelle 6 unter 2. Stickstoffversuch angegeben ist, wurde folgendermaßen ausgeführt. In das auf 600° erhitzte Silberpulver wurde eine bekannte Stickstoffmenge eingeleitet und eine Zeitlang weiter erhitzt; dann ließ ich das Pulver erkalten und 18 Stunden mit dem Stickstoff in Berührung stehen. Es wurde die adsorbierte Menge festgestellt und darauf wurde der Versuch genau wie früher fortgeführt. Die Kurve dieses Versuches fällt mit der Kurve des 1. Stickstoffversuches zusammen, so daß man schließen darf, daß die Adsorptionsisotherme für Stickstoff im Gegensatz zu den Luftversuchen reproduzierbar ist und Stickstoff vom Silber bei 600° nicht gelöst wird. Diese beiden Schlüsse gelten nur unter der Voraussetzung, daß das Volumen des Adsorptionsgefäßes durch das Entgasen zwischen dem 1. und 2. Stickstoffversuch sich nicht geändert hat, was nach den Ausführungen im nächsten Abschnitt (S. 452) wahrscheinlich ist. Beim Reversibilitätsversuch wurde der Apparat bei einem Druck von 138,8 mm zwei Tage stehengelassen, worauf ein Druck von 138,7 mm abgelesen wurde. Da die Differenz dieses Druckes gegen 138,8 innerhalb der Ablesefehler liegt, so darf man schließen, daß trotz der großen Oberfläche eine Diffusion des Stickstoffs in das Silber bei Zimmertemperatur nicht stattfindet oder äußerst gering ist. Dies wurde nach dem 3. Stickstoffversuch bestätigt, indem nach dem Reversibilitätsversuch wieder Stickstoff eingeleitet wurde, der 38 Stunden mit dem Silber in Berührung blieb, ohne daß der Druck sich änderte.

Die früheren Versuche mit Luft hatten das eigenartige Ergebnis gezeitigt, daß die Adsorption mit zunehmender Entgasung geringer wurde. Um nun zu entscheiden, worauf dies zurückgeführt werden kann, wurde abermals ein Versuch mit Luft angestellt, der in Tabelle 7 unter der Kolonne 4. Luftversuch zu finden ist und in Fig. 3 als Kurve IV dargestellt ist. Die Adsorption ist wiederum geringer geworden, die Reversibilität dagegen in Hinsicht auf die beiden anderen Luftversuche besser, was auch daraus hervorgeht, daß bei dem nachfolgenden Erhitzen der Druck 7,1 mm betrug, dem eine Gasmenge von 0,32 ccm entsprach, während sie nach dem 2. und 3. Luftversuch größer war.

Ein weiterer Versuch mit Luft, der in Tabelle 7 unter 5. Luftversuch steht, und als Kurve V in Fig. 3 gezeichnet ist, wurde auf folgende Weise ausgeführt. Die Adsorptionsisotherme wurde nur bis zu einem Druck von 266,25 mm aufgenommen. Dann wurde die Luft mit dem Silber 11 Tage lang in Berührung gelassen, so daß der Druck von 266,25 auf 260,8 mm fiel und eine Gasmenge von 0,748 ccm adsorbiert, gelöst oder

chemisch gebunden wurde. Als der Versuch weiter fortgesetzt wurde, nahm die adsorbierte Menge mit dem Druck zu. Aus der Kurve V der Fig. 3 ist zu ersehen, daß bei höheren Drucken die Reversibilitätskurve mit der Adsorptionskurve zusammenfällt. Der Reversibilitätsversuch wurde bis zu einem Drucke von 14,5 mm geführt, dabei lösten sich von 1,360 ccm 0,592 ccm reversibel. Die Apparatur selbst war dicht geblieben.

Um zu untersuchen, ob die Adsorption von Stickstoff ebenfalls geringer wird, wurde ein Versuch mit Stickstoff unternommen, der in Tabelle 7 unter der Kolonne 3. Stickstoffversuch steht und in Fig. 4 als Kurve III gezeichnet ist. Diese Kurve liegt etwas tiefer als die beiden anderen, was wahrscheinlich davon herrührt, daß sich das Adsorptionsgefäß durch das dreimalige Erhitzen zwischen dem 2. und 3. $N_2$-Versuch um einen geringen Betrag verkleinert hat. Ist dies der Fall, so fallen die drei Stickstoffkurven zusammen, so daß die Adsorption von Stickstoff

Tabelle 7.

Adsorbens: Silberpulver II. Entgasungstemperatur 600°.
Oberfläche 8,2 qm.

| 4. Luftversuch | | | 5. Luftversuch | | | 3. Stickstoffversuch | | 1. Wasserstoffversuch | | 2. Wasserstoffversuch | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Druck | Adsorbiert | | Druck | Adsorbiert | | Druck | Adsorb. | Druck | Adsorb. | Druck | Adsorb. |
| 12,3 | 0,200 | 0,205 | 7,7 | 0,102 | 0,105 | 5,5 | 0,019 | 6.5 | 0.020 | 9,8 | −0,011 |
| 12,7 | 0,213 | 0,218 | 7,8 | 0,120 | 0,124 | 5,6 | 0,035 | 58,9 | 0,009 | 9,95 | +0,015 |
| 61,6 | 0,261 | 0.286 | 52,5 | 0,165 | 0,186 | 55,8 | 0,071 | 63,3 | 0,037 | 66,65 | 0,014 |
| 67,5 | 0,274 | 0,301 | 55,4 | 0,182 | 0,204 | 59,7 | 0,051 | 253.7 | 0,159 | 72,05 | 0,053 |
| 216,95 | 0,351 | 0,440 | **266,25** | 0,267 | 0,374 | 242,5 | 0,194 | 306,1 | 0,133 | 273,85 | 0,161 |
| 261.35 | 0,380 | 0,486 | **260,8** | 1,017 | 1,122 | 292.6 | 0.193 | 512 | 0,262 | 274 | 0,140 |
| 483,7 | 0,506 | 0,708 | 314,8 | 0,981 | 1,109 | 503 | 0,380 | 608,9 | 0.300 | 273,95 | 0.147 |
| 572,2 | 0,526 | 0,759 | 515,8 | 1,066 | 1,273 | 597,9 | 0,467 | 734,5 | 0,321 | 274 | 0,140 |
| 693,6 | 0.527 | 0,806 | 612,8 | 1,090 | 1,338 | 720.9 | 0,524 | | | 273,95 | 0,147 |
| | | | 739,2 | 1,052 | 1,360 | | | | | 273,9 | 0,154 |
| | | | | | | | | | | 273.9 | 0,154 |
| Reversibilitätsversuche. | | | | | | | | | | | |
| 483,7 | 0,507 | 0,701 | 508,7 | 1,074 | 1.279 | 502,7 | 0,428 | 511,8 | 0,287 | | |
| 352,9 | 0,542 | 0,685 | 370,8 | 0,987 | 1,137 | 366,9 | 0,384 | 373,4 | 0,150 | | |
| 270,8 | 0,510 | 0,619 | 179,1 | 0,941 | 1,014 | 177,2 | 0,228 | 180.3 | 0,134 | | |
| 220,25 | 0.507 | 0,596 | 93,9 | 0.867 | 0,904 | 92,7 | 0,166 | 94.1 | 0.097 | | |
| 111,4 | 0,453 | 0,497 | 49,5 | 0.826 | 0,846 | 49,2 | 0,114 | 50 | 0,007 | | |
| 58,6 | 0.393 | 0,417 | 26,8 | 0,769 | 0,779 | 26,5 | 0,086 | 26.9 | −0.022 | | |
| 31.3 | 0,319 | 0.361 | 14.5 | 0,762 | 0,768 | 14,5 | 0,051 | 14.5 | −0,026 | | |
| | | | | | | | | 253,95 | 0.103 | | |
| | | | | | | | | 253,95 | 0,103 | | |
| | | | | | | | | 253,8 | 0,124 | | |
| | | | | | | | | 253,65 | 0,145 | | |
| | | | | | | | | 253,8 | 0,124 | | |
| | | | | | | | | 253,9 | 0.111 | | |
| | | | | | | | | 254.05 | 0,097 | | |

an Silber mit der Dauer des Erhitzens nicht abnimmt. In der Tabelle sind nur die adsorbierten Mengen angegeben, die mit dem Endwert des toten Volumens berechnet sind. Die geringe Irreversibilität bei dem 3. Stickstoffversuch ist wahrscheinlich durch Versuchsfehler bedingt, ebenso die noch geringere bei den beiden ersten Versuchen. Die Reversibilitätskurven liegen zwar sämtlich über den Adsorptionskurven und zeigen einen systematischen Gang, der jedoch dem Blindversuch nach innerhalb der Versuchsfehler liegt und beim 3. Stickstoffversuch möglicherweise durch eine einmalige fehlerhafte Bestimmung der eingeleiteten oder entnommenen Gasmenge verursacht sein kann.

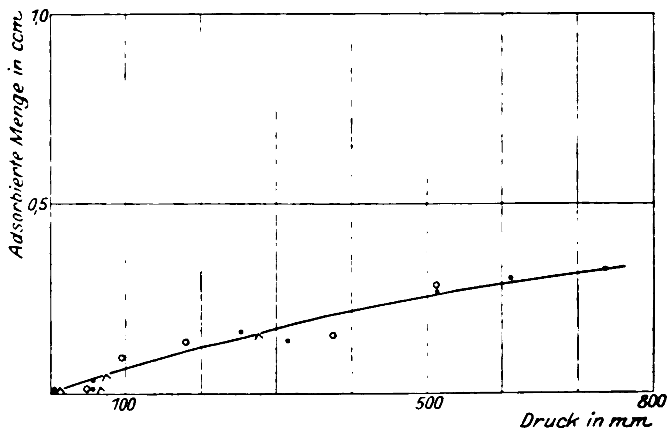



Fig. 5. Wasserstoffversuche an Silberpulver II.
Zeichenerklärung: • Adsorptionsversuch, ∘ Reversibilitätsversuch } 1. Wasserstoffversuch. Λ Adsorptionsversuch, 2. Wasserstoffversuch.

Zuletzt wurden die beiden Wasserstoffversuche aufgenommen, wie sie in Tabelle 7 unter den Kolonnen 1. und 2. Wasserstoffversuch und in Fig. 5 dargestellt sind. Die beiden Kurven fallen zusammen, was darauf hinweist, daß das Adsorptionsgefäß sein Endvolumen vor Aufnahme des 1. Wasserstoffversuches erreicht hat und das Silber durch Erhitzen für Wasserstoff nicht inaktiver wird. Die Reversibilität ist vollständig, so daß die Reversibilitätskurve nicht eingezeichnet wurde. Um nun zu entscheiden, ob Wasserstoff sich im Silber bei Zimmertemperatur löst, wurde, als der Reversibilitätsversuch bis zu einem Druck von 14,5 mm geführt worden war, Wasserstoff bis zu einem Druck von 253,95 mm eingeleitet. Die folgenden sechs Ablesungen sind auf einen Zeitraum von 60 Stunden verteilt, wobei die letzten drei Ablesungen am letzten Tage ausgeführt sind. Wasserstoff wird demnach nicht vom Silber gelöst.

Gegen diesen Versuch kann man den Einwand erheben, daß erst nach Aufnahme der Adsorptions- und Reversibilitätskurve auf Löslichkeit geprüft wurde, die Löslichkeit in dieser Zeit aber schon stattgefunden habe. Deshalb wurde der 2. Wasserstoffversuch nur bis zu einem Druck von 273,85 mm geführt, worauf anschließend auf Löslichkeit geprüft wurde. Die Ablesungen sind in der Kolonne 2. Wasserstoffversuch in den letzten sechs Zeilen angegeben. Der Druck 274 mm wurde nach $3^1/_2$ Stunden, der nächste, 273,95, nach $12^1/_2$ Stunden abgelesen, während die vier letzten Ablesungen sich auf denselben und nächsten Tag verteilen, so daß der Versuch etwa 55 Stunden dauerte. Die Löslichkeit ist, falls sie überhaupt stattfinden sollte, trotz der großen Oberfläche äußerst klein.

Aus den Versuchen an Silber ergibt sich:

1. Die im Silber gelösten Gase lassen sich selbst durch Schmelzen im Vakuum äußerst schwer austreiben.

2. Stickstoff und Wasserstoff werden reversibel adsorbiert.

3. Die Adsorption von Luft nimmt um so mehr ab, je höher die Entgasungstemperatur ist und je länger das Entgasen dauert. Die Adsorption von Luft ist zum Teil irreversibel.

4. Stickstoff und Wasserstoff werden bei Zimmertemperatur nicht gelöst, Stickstoff auch bei 600° nicht.

19. Diskussion der Versuchsergebnisse. Die Kurven der Fig. 2, 3, 4 und 5 sind typische Adsorptionsisothermen. Die Adsorption wächst nicht proportional mit dem Druck, sondern nimmt bei höheren Drucken ab. Bei den Stickstoff- und Wasserstoffversuchen ist die Krümmung gegen die $X$-Achse nur schwach ausgeprägt.

Aus den Adsorptionskurven wurden bei den Drucken 250, 500 und 760 mm die adsorbierten Mengen entnommen und die Bedeckung der Oberfläche in Prozenten im Vergleich zu einer monomolekularen Schicht berechnet, wobei als Durchmesser für das Kohlensäuremolekül $32 \cdot 10^{-9}$ cm, für das Stickstoffmolekül $31 \cdot 10^{-9}$ cm und für das Wasserstoffmolekül $23 \cdot 10^{-9}$ cm angenommen wurden. Den Luftversuchen wurde der Durchmesser des Stickstoffmoleküls zugrunde gelegt. In denjenigen Versuchsreihen beim Silberpulver II, in denen das tote Volumen nicht genau bekannt war, wurde die Prozentzahl sowohl für den Anfangs- wie für den Endwert des toten Volumens berechnet. Tabelle 8 gibt die Prozentzahlen an. In der Kolonne 1 ist das Adsorbens, in 2 das Adsorptiv, in 3, 6 und 9 die adsorbierten Mengen in Kubikzentimetern von 0° und 760 mm Hg, und in 4, 7 und 10 die Prozentzahlen für den Anfangs- und Endwert

Tab

| Adsorbens | Adsorptiv | Druck 250 mm | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Adsorb. Menge | Bedeckung in Proz. | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Glaspulver I . . . | · Kohlensäure | 0,46 | 9,2 | 9,2 |
| Silberpulver II . | 1. Stickstoffversuch | 0,14—0,25 | 4,5—8,1 | 5,8 |
| | 2. " | 0,14—0,25 | 4,5—8,1 | 5,8 |
| | 3. " | 0,18 | 5,8 | 5,8 |
| | 1. Wasserstoffversuch | 0,15 | 2,7 | 2,7 |
| | 2. " | 0,15 | 2,7 | 2,7 |
| | 2. Luftversuch | 0,80 | 26 | 26 |
| | 3. " | 0,51—0,62 | 16,6—20 | 18 |
| | 4. " | 0,38—0,49 | 12,3—15,9 | 15 |
| | 5. " | 0,26—0,37 | 8,4—12 | 22 |
| | | 1,01—1,12 | 32,8—36,4 | 36 |

des toten Volumens, falls nur eine Zahl vorhanden ist, nur für den Endwert angegeben.

Nun kann man aus der gegenseitigen Lage der Adsorptionskurven schließen, in welcher Weise sich im Verlauf der Entgasungsversuche das Volumen des Adsorptionsgefäßes geändert hat. Mit einem bekannten toten Raum ist der 2. Luftversuch nach dem Entgasen bei 420°, wo das Volumen des Adsorptionsgefäßes nach den Erfahrungen bei den Versuchen an den Glaspulvern sich noch nicht geändert haben kann, und ebenso der 2. Wasserstoffversuch angestellt, weil nach diesem Versuch das Adsorptionsgefäß wieder auskalibriert wurde. Da nun der 1. Wasserstoffversuch mit dem 2. zusammenfällt, so hat sich das Volumen des Adsorptionsgefäßes durch das letzte Entgasen nicht mehr geändert. Vergleicht man nun die Kurven der drei Stickstoffversuche, die mit dem Endwert des toten Volumens berechnet sind, so fallen die Kurven der beiden ersten Versuche zusammen, während die Kurve des dritten Versuches etwas tiefer liegt. Wie schon erwähnt wurde, ist dies so zu erklären, daß sich das Volumen des Adsorptionsgefäßes beim Entgasen nach dem 1. Stickstoffversuch nicht geändert hat, während es bei dem dreimaligen Entgasen zwischen mit 2. und 3. Stickstoffversuch nur wenig geringer geworden ist. Aus der Lage der Stickstoffkurven, die sowohl mit dem Anfangs- wie mit dem Endwert des toten Volumens berechnet sind, kann man, da die Gesamtkontraktion 0,326 ccm beträgt, die Verkleinerung bei dem dreimaligen Entgasen zu 0,065 ccm berechnen, falls man annimmt, daß Stickstoff bei allen drei Versuchen stets in demselben Betrage adsorbiert worden ist, daß also

| Druck 500 mm | | | Druck 760 mm | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Adsorb. Menge | Bedeckung in Proz. | | Adsorb. Menge | Bedeckung in Proz. | |
| 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 0,65 | 13 | 13 | 0,82 | 16,4 | 16,4 |
| 0,25—0,45 | 8,1—14,6 | 12,3 | 0,31—0,62 | 10—20 | 18,2 |
| 0,25—0,45 | 8,1—14,6 | 12,3 | 0,31—0,62 | 10—20 | 18,2 |
| 0,38 | 12,3 | 12,3 | 0,56 | 18,2 | 18,2 |
| 0,25 | 4,5 | 4,5 | 0,32 | 5,7 | 5,7 |
| — | — | — | — | — | — |
| 1,05 | 34,1 | 34,1 | 1,22 | 39,6 | 39,6 |
| 0,66—0,89 | 21,4—28,9 | 25? | 0,78—1,09 | 25,3—35,4 | 30? |
| 0,51—0,71 | 16,6—23 | 22 | 0,54—0,82 | 17,5—26,6 | 26 |
| — | — | — | — | — | — |
| 1,01—1,27 | 32,8—41,4 | 41 | 1,01—1,36 | 32,8—44,1 | 44 |

Silber für Stickstoff ebenso wie für Wasserstoff mit der Dauer des Erhitzens nicht inaktiver wird. Wegen der geringen Kontraktion bei den eben erwähnten Entgasungsversuchen darf man weiter schließen, daß sich das Volumen des Adsorptionsgefäßes durch das Erhitzen zwischen dem 3. Stickstoff- und dem 1. Wasserstoffversuch nicht geändert hat, daß also die Tabelle des 3. Stickstoffversuches mit einem richtigen toten Volumen berechnet ist. Da nun der 4. und 5. Luftversuch nach dem 2. Stickstoff- und vor dem 3. Stickstoffversuch aufgenommen worden sind, so geben die Tabellen dieser beiden Versuche, die mit dem Endwert des toten Volumens berechnet sind, im großen und ganzen die wirklich adsorbierte Gasmenge wieder. Die Kurven IV und V der Fig. 3 werden, entsprechend der geringen Kontraktion, nur ein klein wenig tiefer liegen, als sie gezeichnet sind. Dagegen läßt sich über die Lage der Kurve des 3. Luftversuches, der nach dem ersten Erhitzen auf 600° aufgenommen wurde, nur das sagen, daß sie zwischen der mit dem Endwert des toten Raumes berechneten Kurve dieses Versuches und der Kurve des 4. Luftversuches liegt.

Man sieht, daß das Adsorptionsgefäß durch die beiden ersten Entgasungsversuche bei 600° sich um $^5/_6$ der Gesamtkontraktion verkleinert hatte, während der drei folgenden Entgasungen um $^1/_6$, und daß es dann sein Volumen beibehielt. Dasselbe wurde auch bei den Versuchen mit Glaspulver beobachtet, wo die Kontraktion ebenfalls bei den ersten Entgasungsversuchen eintrat, während das Volumen des Adsorptionsgefäßes bei den letzten Versuchen konstant blieb. Berücksichtigt man diese Verhältnisse bei der Berechnung, wieviel Prozent der Oberfläche vom

Adsorptiv bedeckt sind, so kommt man zu Zahlen, die in Kolonne 5, 8 und 11 der Tabelle 8 stehen. Diese geben, soweit sie nicht mit einem Fragezeichen versehen sind, und das ist nur bei dem 3. Luftversuch der Fall, in großer Annäherung die tatsächliche Bedeckung der Oberfläche im Vergleich zu einer monomolekularen Schicht.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß die Adsorption sowohl vom Adsorbens wie vom Adsorptiv abhängig ist. Die Abhängigkeit vom Adsorbens geht daraus hervor, daß Stickstoff, Wasserstoff und wahrscheinlich auch Luft von Glas nicht adsorbiert werden, während dies beim Silber der Fall ist. Daß die Adsorption ebenfalls vom Adsorptiv abhängig ist, zeigt sich daran, daß Wasserstoff, Stickstoff und Luft vom Silber verschieden stark adsorbiert werden; auffällig ist die geringe Adsorption von Wasserstoff an Silber. Das Ergebnis, daß Stickstoff und Wasserstoff vom Glas nicht adsorbiert werden, kann nicht durch fehlerhafte Bestimmung der bei der Berechnung gebrauchten Größen vorgetäuscht sein, weil diese Ergebnisse an zwei Glaspulvern gefunden wurden. Ebenso wurde die Adsorption von Stickstoff an zwei Silberpulvern festgestellt.

In der Einleitung wurde auf die Reversibilität hingewiesen, die oft dazu beitragen kann, Adsorption, feste Lösung und Chemosorption voneinander zu unterscheiden. Geht das Adsorptiv mit dem Adsorbens eine chemische Verbindung ein, so wird die Verbindung nicht wieder in ihre Bestandteile zerfallen, so daß Irreversibilität beobachtet wird. Ebenso wird bei einer Absorption Irreversibilität herrschen, die mehr oder weniger ausgeprägt sein wird, je nach der Geschwindigkeit, mit der die gelösten Gase wieder herausdiffundieren und so die zu beobachtende Druckzunahme verursachen. Dagegen wird bei einer reinen Adsorption vollständige Reversibilität vorhanden sein. Ist dies nicht der Fall, so geht der Adsorption eine Absorption oder Chemosorption parallel.

Betrachtet man die Versuchsergebnisse unter diesen Gesichtspunkten, so handelt es sich bei dem Adsorptionsversuch von Kohlensäure an Glas wegen seiner Reversibilität um eine reine Adsorption. Nach den Versuchen von Bunsen[1]) hört die Adsorption von Kohlensäure an Glas, falls Feuchtigkeit vorhanden ist, selbst nach Jahren nicht auf, weil $CO_2$ bei Anwesenheit von Wasser mit dem Glase eine chemische Verbindung bilden kann. Da bei dem Kohlensäureversuch in dieser Arbeit Wasser fehlte, so erklärt sich die Reversibilität, die bei Gegenwart von Wasser wahrscheinlich nicht vorhanden wäre.

[1]) Wied. Ann. **20**, 545, 1883; **24**, 321, 1885.

Ebenso werden Stickstoff und Wasserstoff vom Silber reversibel adsorbiert; deshalb handelt es sich auch hier um eine reine Adsorption, zumal noch durch Versuche festgestellt wurde, daß sich diese Gase im Silber bei Zimmertemperatur nicht lösen. Schwieriger lassen sich die Adsorptionsversuche von Luft an Silber überblicken. Hier wurde das Ergebnis gefunden, daß die gebundene Gasmenge um so geringer wurde, bei je höherer Temperatur und je länger das Silber erhitzt wurde, wo doch das Gegenteil erwartet wurde, da das Silber um so besser entgast war. Diese geringere Adsorption kann nicht durch Zusammenbacken des Glaspulvers erklärt werden, da das tote Volumen zwischen den Pulverkörnern groß war und eine geringere Adsorption bei den Stickstoff- und Wasserstoffversuchen nicht beobachtet wurde. Eine Diffusion von Sauerstoff in das Silber wird bei Zimmertemperatur gleich Null sein. Dies steht im Einklang mit den Versuchen von Troost[1]), der bei 770° eine Diffussion von Sauerstoff durch Silber feststellte, dagegen bei 670° sie nicht beobachten konnte. Ebenso wurde von Sieverts[2]) bei 640° eine Diffusion von Sauerstoff durch Silber nicht gemessen. Dagegen geht der Adsorption eine Chemosorption parallel, indem sich Silberoxyde bilden und so die beobachtete Irreversibilität bedingen. Die Verhältnisse hätten sich besser übersehen lassen, falls Versuche mit reinem Sauerstoff angestellt worden wären, um den Einfluß des Stickstoffs zu eleminieren, was leider nicht möglich war. Geht man von der Theorie der Restvalenzen[3]) aus, so kann die geringer werdende Bindung von Luft an Silber, wie die Versuche sie zeigen, dadurch erklärt werden, daß diese Restvalenzen sich in der Hitze gegenseitig abbinden, so das Silber inaktiver machen und vor allem die Chemosorption zurückdrängen, weil die aktiveren Atome sich leichter absättigen werden. Dann muß aber die Chemosorption abnehmen und die reine Adsorption immer mehr zur Geltung kommen. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt sich daran, daß mit jedem folgenden Luftversuch die Reversibilität besser wird, weil ein größerer Gasbetrag rein adsorbiert ist.

Das Inaktiverwerden des Silberpulvers steht auch mit den Versuchen im Einklang, ob losgelöste Gase wieder adsorbiert werden, falls sie über Nacht bei Zimmertemperatur in Berührung mit dem Silber stehenbleiben. Wie aus den Versuchen auf S. 443 hervorgeht, wurde bei dem zweiten Versuch, wo bei höherer Temperatur entgast worden

[1]) C. R. **98**, 1427, 1884.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **60**, 129, 1907.
[3]) Haber, ZS. f. Elektrochem. **20**, 521, 1914.

war, nur der sechste Teil der losgelösten Gasmenge adsorbiert, während beim ersten Versuch, wo die Entgasungstemperatur 260° betrug, die Hälfte gebunden wurde, trotzdem das Gegenteil zu erwarten war, weil beim zweiten Versuch die Gase mit einer größeren Hartnäckigkeit dem Entgasen widerstanden. Ferner zeigte es sich bei den Farbstoffversuchen, daß erhitztes Silberpulver weniger als nicht erhitztes adsorbiert. Für eine Chemosorption spricht ebenfalls der 5. Luftversuch, wo der gebundene Gasbetrag innerhalb 11 Tagen beträchtlich anwuchs, da das Silber den Einflüssen des Sauerstoffs ausgesetzt war.

Wie Tabelle 8 in den Kolonnen 5, 8 und 11 zeigt, wird nur ein Teil der Oberfläche mit Gasen bedeckt, während in der Einleitung erwähnt wurde, daß einige Hunderte von Molekellagen erforderlich sind, um die Unterschreitung des Wertes des Elektrons mit der Regenerschen Hypothese zu erklären. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit steht die Hypothese nicht im Einklang.

20. Zusammenfassung. 1. In der Einleitung wird auf die Arbeiten hingewiesen, die sich mit dem Problem beschäftigen, ob eine oder mehrere Molekülschichten sich ausbilden. Die Lösung dieser Frage war das Ziel dieser Arbeit, vor allem, um die Regenersche Hypothese zu prüfen.

2. Dem Apparat lag die gasvolumetrische Methode zugrunde. Um den Einfluß der Temperatur auf die Messungen zu vermeiden, befand der Apparat sich vollständig in einem Wasserbade. Die Menge des Pulvers und die Volumina der Apparatur wurden so gewählt, daß der Effekt gut gemessen werden konnte.

3. Das zu den Versuchen gebrauchte Fensterglas gab selbst beim Schmelzen Gase ab. Das bei 600° entgaste Glaspulver enthielt noch Gase. Es wurde jedoch gezeigt, daß die Oberfläche des Glaspulvers praktisch gasfrei war, so daß ein Einfluß der gelösten Gase auf die Versuchsergebnisse nicht vorhanden war.

4. Stickstoff, Wasserstoff und wahrscheinlich auch trockene Luft werden bei einer Temperatur von 18° vom Fensterglase nicht adsorbiert. Kohlendioxyd bedeckt die Oberfläche bei 760 mm Druck zu 16 Proz. im Vergleich zu einer monomolekularen Schicht und ist reversibel adsorbiert.

5. An Luft geschmolzenes Silber enthält nach dem Entgasen bei 600° noch im Innern gelöste Gase, die ebenso wie beim Glaspulver nur einen verschwindenden Einfluß auf die Versuchsergebnisse haben können. Silber läßt sich auch durch Schmelzen im Vakuum sehr schwer entgasen.

6. Stickstoff und Wasserstoff bedecken bei einer Temperatur von 18° und einem Druck von 760 mm die Oberfläche des Silbers zu 18 bzw. 5,7 Proz. im Vergleich zu einer monomolekularen Schicht und sind reversibel adsorbiert.

7. Die Adsorption von Luft an Silber nimmt um so mehr ab, bei je höherer Temperatur und je länger entgast wurde. Luft bedeckt bei 18° die Oberfläche bis zu 44 Proz. einer monomolekularen Schicht und ist irreversibel adsorbiert.

8. Mit Hilfe der Reversibilität ist es oft möglich, Adsorption, feste Lösung und Chemosorption voneinander zu unterscheiden. Herrscht vollständige Reversibilität, so hat man es mit einer reinen Adsorption zu tun, während, falls eine Absorption oder Chemosorption allein vorhanden ist oder zu einer Adsorption hinzukommt, eine mehr oder minder stark ausgeprägte Irreversibilität vorhanden ist.

9. Die Irreversibilität bei den Luftversuchen weist darauf hin, daß neben der reinen Adsorption eine Chemosorption — es bilden sich Silberoxyde — vorhanden ist, während eine Absorption unwahrscheinlich ist.

10. Mit den Resultaten dieser Arbeit läßt sich die Regenersche Hypothese, die die Unterschreitungen des Wertes des Elektrons auf eine adsorbierte Gaschicht zurückführt, nicht in Einklang bringen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh.-Rat. Prof. Dr. Gerhard C. Schmidt für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine reiche Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet, die es mir ermöglicht hat, diese Arbeit auszuführen.

Münster i. W., Phys. Inst. d. Universität.

# Über die Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten.

Von **V. S. Vrkljan** in Zagreb.

(Erste Mitteilung.)

(Eingegangen am 21. April 1926.)

Es wird die theoretische Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten und den Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten streng entwickelt und dann auf Grund des von Amagat vorliegenden Beobachtungsmaterials durchgeprüft. Es zeigt sich dabei Übereinstimmung zwischen der Theorie und Beobachtung.

Theoretisches. Bekanntlich besteht zwischen der Abhängigkeit des Kompressibilitätskoeffizienten der Flüssigkeiten von der Temperatur und der Abhängigkeit ihres Ausdehnungskoeffizienten vom Druck eine wichtige Beziehung[1]), die zum theoretischen Berechnen eines der genannten Koeffizienten dienen kann. Der Zweck dieser Abhandlung ist, die erwähnte Beziehung strenger als dies bisher geschah auszuführen und auf Grund des heute vorliegenden Beobachtungsmaterials weitgehend durchzuprüfen. Da das heute vorliegende Beobachtungsmaterial schon ziemlich groß ist, und die Berechnungen sich in die Länge ziehen werden, so wird die Abhandlung in mehreren Mitteilungen zum Abschluß gebracht werden.

Zuerst gehen wir zu den theoretischen Erklärungen und Erläuterungen über, von welchen wir in dieser Abhandlung Gebrauch machen werden.

Wir bezeichnen das Volumen der Flüssigkeit beim Druck $p_m$ und der Temperatur $t_n$ mit $v_{mn}$. Ähnliches gilt auch für den Ausdehnungs- und für den Kompressibilitätskoeffizienten.

Auf Grund der Definition des Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha_{mn} = \frac{1}{v_{m0}} \cdot \frac{\partial v_{mn}}{\partial t_n}, \tag{1}$$

wo $v_{m0}$ das Volumen der Flüssigkeit bei 0° und bei dem Druck $p_m$ bedeutet, wird bekanntlich der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen den Temperaturen $t_1$ und $t_2$ durch die Gleichung

$$\bar{\alpha}_{m,1-2} = \frac{1}{v_{m0}} \cdot \frac{v_{m2} - v_{m1}}{t_2 - t_1} \tag{2}$$

definiert.

[1]) Vgl. z. B. O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys., 2. Aufl., $III_1$, 1922, S. 135. Dieselbe Ausführung findet man aber auch in der 1. Aufl. desselben Lehrbuches.

Ebenso wird auf Grund der Definition des Kompressibilitätskoeffizienten bei der Temperatur $t_n$

$$\chi_{mn} = -\frac{1}{v_{mn}} \cdot \frac{\partial v_{mn}}{\partial p_m} \tag{3}$$

der mittlere Kompressibilitätskoeffizient der Flüssigkeit zwischen den Drucken $p_1$ und $p_2$ durch die Gleichung

$$\bar{\chi}_{1-2,n} = -\frac{\ln v_{2n} - \ln v_{1n}}{p_2 - p_1} \tag{4}$$

bestimmt.

Wir betrachten nun zwei Übergänge einer gegebenen Flüssigkeit von $v_{1,1}$ zu $v_{2,2}$.

1. Erhöhen wir bei der Temperatur $t_1$ den Druck $p_1$ auf $p_2$, so geht das Volumen $v_{1,1}$ in [vgl. die Gleichung (4)]

$$v_{2,1} = v_{1,1} \cdot e^{-\bar{\chi}_{1-2,1}(p_2 - p_1)} \tag{5}$$

über; erwärmen wir darauf die Flüssigkeit von $t_1$ bis $t_2$ bei konstantem Druck $p_2$, so erhalten wir das Volumen [vgl. die Gleichung (2)]

$$v_{2,2} = v_{2,1} + v_{2,0} \cdot \bar{\alpha}_{2,1-2}(t_2 - t_1). \tag{6}$$

2. Wird die gegebene Flüssigkeit von $t_1$ auf $t_2$ bei einem Druck von $p_1$ erwärmt, so verwandelt sich demzufolge das Volumen $v_{1,1}$ in

$$v_{1,2} = v_{1,1} + v_{1,0} \cdot \bar{\alpha}_{1,1-2}(t_2 - t_1); \tag{7}$$

wird darauf bei der Temperatur $t_2$ der Druck auf $p_2$ erhöht, so erhält man das Volumen

$$v_{2,2} = v_{1,2} \cdot e^{-\bar{\chi}_{1-2,2}(p_2 - p_1)}. \tag{8}$$

Substituiert man in die Gleichung (6) den Ausdruck für $v_{2,1}$ aus der Gleichung (5), dann den Ausdruck für $v_{1,2}$ aus der Gleichung (7) in die Gleichung (8), und vergleicht man die beiden so erhaltenen Gleichungen für $v_{2,2}$, so erhält man nach einer kleinen Umrechnung

$$\bar{\alpha}_{2,1-2} = \frac{1}{v_{2,0}(t_2 - t_1)} \left\{ [v_{1,1} + v_{1,0} \cdot \bar{\alpha}_{1,1-2}(t_2 - t_1)] \, e^{-\bar{\chi}_{1-2,2}(p_2 - p_1)} - \right.$$
$$\left. - v_{1,1} \cdot e^{-\bar{\chi}_{1-2,1}(p_2 - p_1)} \right\}. \tag{9}$$

Wir können aber hier für das Volumen $v_{1,1}$ den Ausdruck $v_{1,0}$ $(1 + \bar{\alpha}_{1,0-1} \cdot t_1)$ setzen; es ergibt sich dann, weil

$$\frac{v_{1,0}}{v_{2,0}} = e^{\bar{\chi}_{1-2,0}(p_2 - p_1)} \tag{10}$$

und

$$\bar{\alpha}_{1,0-1} \cdot t_1 + \bar{\alpha}_{1,1-2} \cdot t_2 = \bar{\alpha}_{1,0-2} \, t_2 \tag{11}$$

Tabelle 1.

| Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Wassers im Temperaturintervall | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 bis 5° | | 5 bis 10° | | 10 bis 15° | | 15 bis 20° | |
| | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) |
| 1 | $-24.10^{-6}$ | — | $52.10^{-6}$ | — | $120.10^{-6}$ | — | $180.10^{-6}$ | — |
| 25 | −18 | $-18.10^{-6}$ | 58 | $58.10^{-6}$ | 122 | $123.10^{-6}$ | 182 | $182.10^{-6}$ |
| 50 | − 8 | − 8 | 60 | 60 | 128 | 128 | 184 | 184 |
| 75 | 4 | 3 | 66 | 66 | 133 | 132 | 189 | 189 |
| 100 | 14 | 16 | 72 | 73 | 139 | 140 | 191 | 191 |
| 125 | 22 | 21 | 78 | 79 | 145 | 145 | 193 | 194 |
| 150 | 28 | 30 | 87 | 84 | 149 | 150 | 197 | 197 |
| 175 | 36 | 36 | 93 | 93 | 155 | 155 | 202 | 202 |
| 200 | 44 | 44 | 99 | 99 | 162 | 162 | 206 | 207 |

Tabelle 2.

| Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Wassers im Temperaturintervall | | Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Wassers im Temperaturintervall | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 bis 100° | 0 bis 198° | | 0 bis 100° | 0 bis 198° |
| 1 | $430.10^{-6}$ | — | 500 | $442.10^{-6}$ | $718.10^{-6}$ |
| 100 | 433 | $781.10^{-6}$ | 600 | 444 | 706 |
| 200 | 435 | 763 | 700 | 446 | 695 |
| 300 | 437 | 746 | 800 | 449 | 684 |
| 400 | 439 | 731 | 900 | 452 | 673 |

ist[1]), nach einer kleinen Umrechnung

$$\bar{\alpha}_{2,1-2} = \frac{(1+\bar{\alpha}_{1,0-2}\cdot t_2)\, e^{(\bar{\chi}_{1-2,0}-\bar{\chi}_{1-2,2})(p_2-p_1)}}{t_2-t_1} - \frac{(1+\bar{\alpha}_{1,0-1}\cdot t_1)\, e^{(\bar{\chi}_{1-2,0}-\bar{\chi}_{1-2,1})(p_2-p_1)}}{t_2-t_1}. \qquad (12)$$

Diese Formel stellt die theoretische Beziehung zwischen den drei Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}_{1,0-1}$, $\bar{\alpha}_{1,0-2}$, $\bar{\alpha}_{2,1-2}$ und den drei Kompressibilitätskoeffizienten $\bar{\chi}_{1-2,0}$, $\bar{\chi}_{1-2,1}$, $\bar{\chi}_{1-2,2}$ dar.

Wir gehen weiter vor und werden den analogen Ausdruck für den wahren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{2,1}$ suchen. Die Gleichung (9) kann

1) Inhaltlich ist die Gleichung (11) als eine Regel der Integralrechnung aufzufassen.

Tabelle 3.

| Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Wassers im Temperaturintervall | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 bis 10° | | 10 bis 20° | | 20 bis 30° | | 30 bis 40° | | 40 bis 50° | | 50 bis 60° | |
| | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) |
| 1 | $14 . 10^{-6}$ | — | $150 . 10^{-6}$ | — | $257 . 10^{-6}$ | — | $336 . 10^{-6}$ | — | $425 . 10^{-6}$ | — | $496 . 10^{-6}$ | — |
| 100 | 43 | $42 . 10^{-6}$ | 165 | $165 . 10^{-6}$ | 265 | $265 . 10^{-6}$ | 347 | $347 . 10^{-6}$ | 425 | $425 . 10^{-6}$ | 490 | $490 . 10^{-6}$ |
| 200 | 72 | 74 | 184 | 184 | 277 | 271 | 350 | 354 | 429 | 429 | 486 | 488 |
| 300 | 98 | 99 | 205 | 203 | 286 | 289 | 359 | 358 | 428 | 427 | 487 | 487 |
| 400 | 123 | 123 | 221 | 222 | 299 | 297 | 365 | 365 | 433 | 433 | 484 | 483 |
| 500 | 149 | 148 | 237 | 236 | 307 | 308 | 373 | 367 | 433 | 438 | 490 | 489 |
| 600 | 169 | 169 | 251 | 251 | 320 | 319 | 374 | 380 | 434 | 428 | 492 | 492 |
| 700 | 192 | 193 | 262 | 262 | 328 | 327 | 380 | 379 | 439 | 439 | 486 | 486 |
| 800 | 213 | 212 | 273 | 272 | 340 | 341 | 381 | 381 | 443 | 442 | 488 | 488 |
| 900 | 229 | 230 | 290 | 289 | 340 | 339 | 393 | 393 | 443 | 443 | 488 | 487 |

| Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Wassers im Temperaturintervall | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 60 bis 70° | | 70 bis 80° | | 80 bis 90° | | 90 bis 100° | | 100 bis 198° | |
| | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (18) |
| 1 | $565 . 10^{-6}$ | — | $631 . 10^{-6}$ | — | $680 . 10^{-6}$ | — | $745 . 10^{-6}$ | — | — | — |
| 100 | 558 | $558 . 10^{-6}$ | — | — | — | — | — | — | $1136 . 10^{-6}$ | — |
| 200 | 548 | 546 | 614 | — | — | — | — | — | 1097 | $1097 . 10^{-6}$ |
| 300 | 538 | 538 | 604 | $603 . 10^{-6}$ | 661 | — | 707 | — | 1062 | 1062 |
| 400 | 537 | 538 | 589 | 588 | 644 | $646 . 10^{-6}$ | 697 | $698 . 10^{-6}$ | 1029 | 1029 |
| 500 | 534 | 533 | 580 | 579 | 630 | 630 | 685 | 685 | 1001 | 1001 |
| 600 | 531 | 531 | 571 | 572 | 623 | 623 | 675 | 675 | 973 | 972 |
| 700 | 534 | 534 | 564 | 564 | 617 | 616 | 661 | 662 | 948 | 948 |
| 800 | 529 | 529 | 560 | 560 | 614 | 614 | 654 | 653 | 923 | 924 |
| 900 | 525 | 526 | 565 | 563 | 603 | 603 | 645 | 646 | 899 | 899 |

Tabelle 4.

| Druckintervall in Atm. | Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten des Alkohols, berechnet nach (4) für verschiedene Druckintervalle und Temperaturen | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0° | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° | 1[illegible] |
| 1— 100 | 93,4 . 10⁻⁶ | 107,4 . 10⁻⁶ | 121,6 . 10⁻⁶ | — | — | — | — |
| 100— 200 | 85,1 | 95,4 | 106,2 | 122,1 . 10⁻⁶ | 138,9 . 10⁻⁶ | 159,1 . 10⁻⁶ | — |
| 200— 300 | 77,7 | 86,3 | 96,5 | 108,1 | 121,8 | 138,4 | 339,0 [illegible] |
| 300— 400 | 73,1 | 79,9 | 87,4 | 96,5 | 109,9 | 122,5 | 262,4 |
| 400— 500 | 68,4 | 73,4 | 81,1 | 89,5 | 98,5 | 109,7 | 218,9 |
| 500— 600 | 63,7 | 68,8 | 75,7 | 81,4 | 89,7 | 100,4 | 186,0 |
| 600— 700 | 59,9 | 65,1 | 71,2 | 77,0 | 83,6 | 93,6 | 156,4 |
| 700— 800 | 56,0 | 63,5 | 65,5 | 72,6 | 78,3 | 84,7 | 141,2 |
| 800— 900 | 55,2 | 58,6 | 62,9 | 67,0 | 71,9 | 79,5 | 129,8 |
| 900—1000 | 52,3 | 54,7 | 59,1 | 63,3 | 68,4 | 73,2 | 119,7 |

Tabelle 5.

| Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Alkohols im Temperaturintervall | | |
|---|---|---|---|
| | 0 bis 80° | 0 bis 100° | 0 bis 198° |
| 100 | 112,7 . 10⁻⁵ | 118,9 . 10⁻⁵ | — |
| 200 | 105,4 | 110,6 | 158,1 . 10⁻⁵ |
| 300 | 99,4 | 103,9 | 141,0 |
| 400 | 94,4 | 98,5 | 128,9 |
| 500 | 90,4 | 94,0 | 119,4 |
| 600 | 86,9 | 89,9 | 111,9 |
| 700 | 83,7 | 86,3 | 105,9 |
| 800 | 80,8 | 83,2 | 100,7 |
| 900 | 78,6 | 80,5 | 96,2 |
| 1000 | 76,4 | 78,3 | 92,2 |

Ta[illegible]

| Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeff[illegible] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 bis 20° | | 20 bis 40° | | 40 bis 60° | |
| | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berech[illegible] nach [illegible] |
| 1 | 107,5 . 10⁻⁵ | — | 113,5 . 10⁻⁵ | — | — | — |
| 100 | 100,4 | 100,5 . 10⁻⁵ | 106,0 | 106,4 . 10⁻⁵ | 116,6 . 10⁻⁵ | — |
| 200 | 95,2 | 95,2 | 100,3 | 100,6 | 107,9 | 108,6 [illegible] |
| 300 | 90,8 | 90,9 | 94,9 | 95,2 | 101,6 | 102,1 |
| 400 | 87,3 | 87,4 | 90,9 | 91,1 | 96,6 | 97,0 |
| 500 | 84,8 | 84,8 | 86,9 | 87,0 | 92,1 | 92,4 |
| 600 | 82,2 | 82,2 | 83,2 | 83,4 | 89,0 | 89,2 |
| 700 | 79,5 | 79,6 | 80,1 | 80,1 | 85,9 | 86,1 |
| 800 | 75,7 | 75,7 | 78,9 | 79,1 | 82,1 | 82,3 |
| 900 | 74,0 | 74,0 | 76,7 | 76,7 | 79,9 | 80,0 |
| 1000 | 72,8 | 72,8 | 74,4 | 74,5 | 77,6 | 77,8 |

man nämlich in Beziehung auf den erwähnten Ausdruck für $v_{1.1}$ und auf die Gleichung (10)

$$\bar{\alpha}_{2.1-2} = e^{\bar{\chi}_{1-2.0}(p_2-p_1)} \cdot \Bigg[\bar{\alpha}_{1,1-2} \cdot e^{-\bar{\chi}_{1-2,2}(p_2-p_1)} + + (1+\bar{\alpha}_{1,0-1} \cdot t_1) \frac{e^{-\bar{\chi}_{1-2,2}(p_2-p_1)} - e^{-\bar{\chi}_{1-2,2}(p_2-p_1)}}{t_2 - t_1}\Bigg], \tag{13}$$

und durch Übergang zur Grenze $\lim (t_2 - t_1) = 0$

$$\alpha_{2,1} = e^{\bar{\chi}_{1-2,0}(p_2-p_1)} \cdot \Bigg[\alpha_{1,1} \cdot e^{-\bar{\chi}_{1-2,2}(p_2-p_1)} + + (1+\bar{\alpha}_{1,0-1} \cdot t_1) \frac{\partial e^{-\bar{\chi}_{1-2,1}(p_2-p_1)}}{\partial \bar{\chi}_{1-2,1}} \cdot \frac{\partial \bar{\chi}_{1-2,1}}{\partial t_1}\Bigg] \tag{14}$$

oder

$$\alpha_{2,1} = e^{(\bar{\chi}_{1-2,0}-\bar{\chi}_{1-2,1})(p_2-p_1)} \cdot \Bigg[\alpha_{1,1} - - (1+\bar{\alpha}_{1,0-1} \cdot t_1)(p_2-p_1) \frac{\partial \bar{\chi}_{1-2,1}}{\partial t_1}\Bigg] \tag{15}$$

schreiben.

Von dieser Formel aus kann man sehr leicht zu der Gleichung für $\frac{\partial \alpha_{1.1}}{\partial p_1}$ gelangen. Es ergibt sich nämlich

$$\frac{\alpha_{2.1} - \alpha_{1.1}}{p_2 - p_1} = \alpha_{1.1} \frac{e^{(\bar{\chi}_{1-2,0}-\bar{\chi}_{1-2,1})(p_2-p_1)} - 1}{p_2 - p_1} - -(1+\bar{\alpha}_{1,0-1} \cdot t_1) \frac{\partial \bar{\chi}_{1-2.1}}{\partial t_1} e^{(\bar{\chi}_{1-2,0}-\bar{\chi}_{1-2,1})(p_2-p_1)} \tag{16}$$

Alkohols im Temperaturintervall

| 60 bis 80° | | 80 bis 100° | | 100 bis 198° | |
|---|---|---|---|---|---|
| gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (18) | gefunden | berechnet nach (18) |
| — | — | — | — | — | — |
| 27,7 . $10^{-5}$ | — | 143,8 . $10^{-5}$ | — | — | — |
| 18,1 | 119,3 . $10^{-5}$ | 131,8 | 131,6 . $10^{-5}$ | 206,6 . $10^{-5}$ | — |
| 10,3 | 111,2 | 122,1 | 121,5 | 178,9 | 178,4 . $10^{-5}$ |
| 2,8 | 103,6 | 114,7 | 114,5 | 160,0 | 159,7 |
| 7,8 | 98,3 | 108,2 | 108,4 | 145,5 | 145,3 |
| 3,2 | 93,6 | 102,1 | 102,3 | 134,2 | 134,0 |
| 9,5 | 89,9 | 96,4 | 96,2 | 126,0 | 125,8 |
| 6,3 | 86,6 | 92,7 | 93,2 | 118,7 | 118,6 |
| 3,6 | 83,8 | 88,4 | 88,5 | 112,3 | 112,1 |
| 0,8 | 81,0 | 85,7 | 85,4 | 106,4 | 106,3 |

und durch Übergang zur Grenze lim $(p_2 - p_1) = 0$

$$\frac{\partial \alpha_{1.1}}{\partial p_1} = \alpha_{1.1}(\chi_{1.0} - \chi_{1.1}) - (1 + \bar{\alpha}_{1.0-1} \cdot t_1) \frac{\partial \chi_{1.1}}{\partial t_1}. \qquad (17)$$

Was die experimentelle Bestätigung der Formeln (12), (15) und (17) betrifft, so ist zu erwähnen, daß diese nur für die Formel (12) in Betracht gezogen werden kann, da nämlich diese Formel die der experimentellen Prüfung zugänglichen Mittelwerte enthält. Es zeigte sich aber bei der Berechnung, daß es nicht notwendig ist, diese genaue Formel in allen Fällen anzuwenden: es genügen in vielen Fällen auch nur Näherungen der Gleichung (12). Wir werden uns sehr viel dieser Näherungen bedienen und deswegen werden wir zwei solche Näherungen anführen.

Wenn man nämlich die bekannte Näherung $e^x \doteq 1 + x$ auf die Gleichung (12) anwendet, so erhält man

$$\bar{\alpha}_{2.1-2} \doteq \frac{(1 + \bar{\alpha}_{1.0-2} \cdot t_2)[1 + (\bar{\chi}_{1-2.0} - \bar{\chi}_{1-2.2})(p_2 - p_1)]}{t_2 - t_1} - \frac{(1 + \bar{\alpha}_{1.0-1} \cdot t_1)[1 + (\bar{\chi}_{1-2.0} - \bar{\chi}_{1-2.1})(p_2 - p_1)]}{t_2 - t_1}. \qquad (18)$$

Man kann aber auch diese Gleichung in weiterer Annäherung [durch Anwendung der Formel (10)]

$$\bar{\alpha}_{2.1-2} \doteq \bar{\alpha}_{1.1-2} + \frac{(\bar{\chi}_{1-2.1} - \bar{\chi}_{1-2.2})}{t_2 - t_1}(p_2 - p_1) \qquad (19)$$

schreiben. Die Gleichung (19) gilt als erste, die Gleichung (18) als zweite Näherung der Formel (12).

Wir gehen jetzt zu der experimentellen Bestätigung dieser Gleichungen über.

Experimentelles. Wir werden uns in dieser Mitteilung ausschließlich Amagatscher Messungen [1]) bedienen, andere Messungen werden erst in weiteren Mitteilungen in Betracht gezogen werden.

Da nun Amagat den Ausdehnungskoeffizienten anders definierte als wir in der Gleichung (1), so kommen selbstverständlich die nach ihm gegebenen Werte für den Ausdehnungskoeffizienten nicht in Betracht, sondern nur die Werte für den Koeffizienten der Kompression, aber — wie wir weiter unten sehen werden — auch diese nicht in allen Fällen. Wir geben jetzt die Angaben der Berechnungen für drei Flüssigkeiten, nämlich für Wasser, Äthylalkohol und Äthyläther, an.

---

[1]) E. H. Amagat, Ann. chim. phys. (6) **29**, 505—574, 1893. Für das Wasser findet man diese Angaben auch in C. R. **116**, 41—44, 1893.

Tabelle 7.

| Druckintervall in Atm. | Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten des Äthers, berechnet nach (4) für verschiedene Druckintervalle und Temperaturen | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0° | 20° | 40° | 60° | 80° | 100° | 138° | 198° |
| 1— 100 | 140,4 . $10^{-6}$ | 167,8 . $10^{-6}$ | 206,5 . $10^{-6}$ | — | — | — | — | — |
| 100— 200 | 121,4 | 145,9 | 171,7 | 206,7 . $10^{-6}$ | 257,2 . $10^{-6}$ | 313,2 . $10^{-6}$ | — | — |
| 200— 300 | 109,4 | 125,8 | 149,0 | 175,4 | 205,7 | 243,7 | 332,1 . $10^{-6}$ | 580,9 . $10^{-6}$ |
| 300— 400 | 99,1 | 115,1 | 130,2 | 151,2 | 173,8 | 195,8 | 259,1 | 400,4 |
| 400— 500 | 89,5 | 100,9 | 115,7 | 131,7 | 149,7 | 175,2 | 215,3 | 303,2 |
| 500— 600 | 83,9 | 93,6 | 104,8 | 118,5 | 132,4 | 147,5 | 184,1 | 247,1 |
| 600— 700 | 77,1 | 86,0 | 96,6 | 105,7 | 116,3 | 130,3 | 157,6 | 206,8 |
| 700— 800 | 72,3 | 80,4 | 89,2 | 97,6 | 107,7 | 120,2 | 141,2 | 180,7 |
| 800— 900 | 68,4 | 74,6 | 80,6 | 89,3 | 99,7 | 106,8 | 128,8 | 164,0 |
| 900—1000 | 65,6 | 70,9 | 77,0 | 83,9 | 90,5 | 97,9 | 113,9 | 144,6 |

Tabelle 8.

| Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeffizienten des Äthers im Temperaturintervall | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 bis 40° | 0 bis 60° | 0 bis 80° | 0 bis 100° | 0 bis 138° | 0 bis 198° |
| 1 | 168,0 . $10^{-5}$ | — | — | — | — | — |
| 100 | 150,6 | 158,7 . $10^{-5}$ | 167,8 . $10^{-5}$ | 177,4 . $10^{-5}$ | — | — |
| 200 | 137,3 | 143,2 | 148,7 | 155,1 | 168,0 . $10^{-5}$ | 197,6 . $10^{-5}$ |
| 300 | 126,9 | 131,3 | 135,3 | 139,7 | 148,4 | 165,2 |
| 400 | 118,7 | 121,9 | 125,0 | 128,7 | 134,5 | 145,3 |
| 500 | 111,8 | 114,4 | 116,7 | 119,1 | 123,7 | 131,6 |
| 600 | 106,4 | 108,2 | 110,1 | 112,0 | 115,3 | 121,3 |
| 700 | 101,3 | 103,2 | 104,8 | 106,1 | 108,5 | 113,2 |
| 800 | 96,9 | 98,7 | 100,0 | 100,8 | 102,8 | 106,5 |
| 900 | 93,7 | 95,0 | 95,8 | 96,6 | 97,8 | 100,7 |
| 1000 | 90,8 | 91,8 | 92,4 | 93,0 | 93,9 | 96,0 |

Ta[illegible]

| Druck in Atm. | Mittlere Ausdehnungskoeffi[illegible] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0 bis 20° | | 20 bis 40° | | 40 bis 60° | |
| | gefunden | berechnet nach (19) | gefunden | berechnet nach (18) | gefunden | berechn[illegible] nach (1[illegible]) |
| 1 | $158,5 \cdot 10^{-5}$ | — | $177,5 \cdot 10^{-5}$ | — | — | — |
| 100 | 144,5 | $144,8 \cdot 10^{-5}$ | 156,7 | $156,4 \cdot 10^{-5}$ | $174,9 \cdot 10^{-5}$ | — |
| 200 | 131,9 | 132,2 | 142,7 | 142,6 | 155,0 | 154,9 . 1[illegible] |
| 300 | 123,5 | 123,7 | 130,2 | 130,2 | 140,1 | 140,1 |
| 400 | 115,3 | 115,5 | 122,1 | 122,2 | 128,4 | 128,3 |
| 500 | 109,4 | 109,6 | 114,2 | 114,2 | 119,5 | 119,4 |
| 600 | 104,5 | 104,5 | 108,2 | 108,2 | 112,0 | 112,0 |
| 700 | 99,9 | 100,0 | 102,6 | 102,7 | 106,9 | 106,7 |
| 800 | 95,8 | 95,8 | 98,0 | 98,0 | 102,3 | 102,4 |
| 900 | 92,6 | 92,7 | 94,8 | 94,8 | 97,5 | 97,6 |
| 1000 | 90,0 | 89,9 | 91,6 | 91,6 | 93,8 | 93,8 |

Wasser. Die Werte der durch die Gleichung (2) definierten und durch die Formel (19) berechneten Ausdehnungskoeffizienten ergeben die Tabellen 1 und 3. Die erste der genannten Tabellen enthält die mittleren Ausdehnungskoeffizienten für die Temperaturintervalle von je 5° innerhalb der Grenzen 0 und 20°, und zwar bei verschiedenen Drucken zwischen 1 und 200 Atm. Als Kompressibilitätskoeffizienten dienten für die Berechnungen nach der Gleichung (19) die von Amagat angegebenen.

Die zweite der genannten Tabellen ergibt, wie ersichtlich:

1. die mittleren Ausdehnungskoeffizienten für die Temperaturinter-intervalle von je 10°, und zwar von 0 bis 100°; weiter
2. die mittleren Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall von 100 bis 198°;

alle diese Koeffizienten sind für die verschiedenen Drucke (1, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 und 900 Atm.) hingeschrieben.

Die unter 1. angegebenen mittleren Ausdehnungskoeffizienten sind auf Grund der Formel (19) ausgerechnet; für die unter 2. angegebenen mittleren Ausdehnungskoeffizienten genügt die erste Annäherung (19) nicht mehr, man muß die zweite Annäherung (18) anwenden, um zu den befriedigenden Resultaten zu gelangen. Zu diesem Zwecke dient die Tabelle 2, welche die mittleren Ausdehnungskoeffizienten für die Temperaturintervalle 0 bis 100° und 0 bis 198° enthält, die gemäß der Formel (18) in die Rechnung einbezogen werden.

Was die Kompressibilitätskoeffizienten betrifft, so ist zu erwähnen, daß zur Berechnung der Tabelle 3 die von Amagat angegebenen Werte

hers im Temperaturintervall

| | 60 bis 80° | 80 bis 100° | | 100 bis 138° | | 138 bis 198° | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| den | berechnet nach (18) | gefunden | berechnet nach (18) | gefunden | berechnet nach (18) | gefunden | berechnet nach (12) |
| | — | — | — | — | — | — | — |
| $.10^{-5}$ | — | $216,0.10^{-5}$ | — | — | — | — | — |
| | $164,8.10^{-5}$ | 180,6 | $179,9.10^{-5}$ | $202,2.10^{-5}$ | — | $265,7.10^{-5}$ | — |
| | 147,2 | 157,2 | 157,0 | 171,2 | $170,6.10^{-5}$ | 204,1 | $204,1.10^{-5}$ |
| | 134,0 | 143,6 | 143,6 | 149,8 | 149,6 | 170,3 | 170,0 |
| | 123,8 | 128,5 | 128,2 | 136,1 | 136,0 | 149,6 | 149,5 |
| | 115,6 | 119,4 | 119,6 | 124,0 | 123,7 | 135,1 | 135,2 |
| | 109,7 | 111,2 | 111,3 | 115,1 | 115,0 | 123,9 | 124,0 |
| | 103,9 | 103,9 | 104,0 | 108,2 | 107,9 | 115,1 | 115,2 |
| | 98,1 | 99 7 | 99,8 | 101,2 | 101,0 | 107,3 | 107,3 |
| | 94,5 | 95,4 | 95,5 | 96,1 | 95,9 | 100,7 | 100,8 |

dienten, obgleich Amagat seine (mittleren) Werte anders definierte $\left(\chi = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p}\right)$, als wir es in dieser Abhandlung [vgl. die Formel (4)] tun. Die Erfahrung lehrt nämlich, daß für das Wasser der Unterschied zwischen der Amagatschen $\left(\chi = -\frac{1}{v} \cdot \frac{\Delta v}{\Delta p}\right)$ und der unserigen strengeren Definition (4) sehr klein, und zwar für die Druckintervalle von 100 Atm. und innerhalb der Temperaturgrenzen zwischen 0 und 198°, was wir gerade brauchen, höchstens von der Größenordnung $10^{-7}$ ist. So ist z. B. nach Amagat $\bar{\chi}_{100-200,\,198} = 800 \,.\, 10^{-7}$, nach der Formel (4) $\cdots \bar{\chi}_{100-200,\,198} = 804 \,.\, 10^{-7}$.

Äthylalkohol. Wie die Tabelle 6 zeigt, sind die Berechnungen der Ausdehnungskoeffizienten in Temperaturintervallen von je 20° nur bis 80° auf Grund der Gleichung (19) möglich, damit der Unterschied zwischen den definierten und nach der Gleichung (19) berechneten Ausdehnungskoeffizienten kleiner als $10^{-5}$ wird. In den Temperaturintervallen von 80 bis 100° und von 100 bis 198° mußten wir uns schon der Formel (18) bedienen, um einen solchen Unterschied zu erhalten. Dies gilt besonders für kleinere Drucke.

Bezüglich der Kompressibilitätskoeffizienten ist zu erwähnen, daß wir uns nicht der Amagatschen Werte, sondern der auf Grund der Gleichung (4) berechneten Werte, die in der Tabelle 4 mitgeteilt sind, bedienten. Diese Tabelle wird erstens deswegen angegeben, weil der Unterschied zwischen den unserigen und den Amagatschen Werten schon

größer ist[1]) als bei Wasser; zweitens aber zwecks Übereinstimmung mit den folgenden Mitteilungen, wo der Kompressibilitätskoeffizient für andere Druckintervalle (was bei Amagat nicht gegeben ist) ebenso auf Grund der Gleichung (4) berechnet werden wird. Ein Vergleich mit den Amagatschen Werten ergibt, daß der erwähnte Unterschied mit der Temperatur wächst und bei der Temperatur 198° für das Druckintervall 200 bis 300 Atm.[2]) den Wert $5{,}7 \,.\, 10^{-6}$ erhielt.

Als Hilfstabelle zu Berechnungen nach der Formel (18) dient die Tabelle 5, die uns die Werte der mittleren Ausdehnungskoeffizienten in Temperaturintervallen 0 bis 80°, 0 bis 100° und 0 bis 198° gibt.

Äthyläther. Wie die Tabelle 9 zeigt, kann beim Äthyläther für die in der Tabelle angegebenen Temperaturintervalle von der Benutzung der Gleichung (19) kaum die Rede sein. Sie findet nur im Intervall von 0 bis 20° Anwendung. Zwischen den Temperaturgrenzen 20° und 138° muß man für die in der Tabelle angegebenen Temperaturintervalle schon die zweite Näherung (18) anwenden, um einen besseren Zusammenhang (nämlich den Unterschied $< 10^{-5}$) zwischen den theoretischen und experimentell gefundenen Werten zu erreichen. Ja, man muß sogar im Temperaturintervall von 138 bis 198° schon die strenge theoretische Beziehung (12) anwenden, um einen solchen Unterschied zu erhalten[3]).

Als Hilfstabellen für solche Berechnungen werden die Tabellen 7 und 8 mitgeteilt. Ein Vergleich der Tabelle 7 mit den von Amagat angegebenen Werten für die Kompressibilitätskoeffizienten des Äthers ergibt sofort, daß der Unterschied zwischen den Amagatschen und unseren Werten bei weitem noch größer ist als bei Alkohol, besonders für höhere Temperaturen. So ist z. B. nach Amagat

$$\bar{\chi}_{200-300,\,198} = 564{,}5 \,.\, 10^{-6},$$

während die Gleichung (4)

$$\bar{\chi}_{200-300,\,198} = 580{,}9 \,.\, 10^{-6}$$

ergibt.

Zagreb, April 1926.

---

[1]) So ist z. B. nach Amagat $\bar{\chi}_{200-300,\,198} = 333{,}3 \,.\, 10^{-6}$, nach (4) ... $\bar{\chi}_{200-300,\,198} = 339 \,.\, 10^{-6}$.

[2]) An derselben Stelle (Druckintervall 200 bis 300 Atm., Temperatur 198°) ist der erwähnte Unterschied für das Wasser $0{,}3 \,.\, 10^{-6}$.

[3]) Denn über die zweite Näherung werden keine weiteren Näherungen mehr berücksichtigt.

# Über ein Verteilungsgesetz.

Von **E. J. Gumbel** in Heidelberg.

(Eingegangen am 11. Februar 1926.)

1. Ableitung. 2. Momentenberechnung. 3. Die Spezialfälle von Mc Alister und Gauß. 4. Zusammenfassung.

Betrachtet man die in einer Verteilung auftretende unabhängige Variable ihrerseits wieder als Funktion einer neuen Variablen, so muß man, wie aus den Regeln der Integralrechnung bekannt, um die der neuen Variablen entsprechende neue Verteilung zu erhalten, außer der Substitution der neuen Variablen noch eine Multiplikation der alten Verteilung mit einem Differentialausdruck vornehmen. Hierdurch wird die Form der Verteilung, d. h. die Art, wie die Variable in ihr auftritt, vollkommen geändert. Es treten u. a. neue Äquiprobabilitätsbedingungen, neue Beziehungen zwischen den Mittelwerten und ein neuer Variationsbereich auf.

Aber auch vom Standpunkt der alten Variablen ist infolge der Multiplikation die Form der Verteilung im allgemeinen nicht erhalten geblieben. Im folgenden wird untersucht, unter welchen Bedingungen dies doch der Fall ist, d. h. wann die neue Verteilung sich von der Ausgangsverteilung nur durch die Substitution einer neuen Variablen und Veränderungen in den Konstanten unterscheidet.

Nach Aufstellung der allgemeinen Bedingung für die hierzu notwendige Transformation werden wir uns praktisch auf eine spezielle, ausgezeichnete Verteilung, die Gaußsche, sogenannte normale Verteilung beschränken. Beispiele für die aus ihr durch eine Substitution hervorgehenden Verteilungen sind die Maxwellsche und die zweigipflige Verteilung mit beschränktem Variationsbereich[1]). Die Verteilung, welche man durch unsere Forderung erhält, soll dann auf ihre Stellung innerhalb der bekannten Verteilungen untersucht werden.

1. Hat man eine Verteilung $\varphi(x, h_\nu)$, wobei $x$ die unabhängige Variable, $h_\nu$ die $\nu$ aus den Beobachtungen zu bestimmenden Konstanten, und betrachtet man $x$ als Funktion einer neuen Variablen $\xi$, so daß

$$x = f(\xi), \tag{1}$$

[1]) Vgl. auch „Zur analytischen Darstellung zweigipfliger Verteilungen", ZS. f. Phys. **16**, 332—335, 1923, Nr. 5/6.

so ist für die aufzustellende Verteilung über $\xi$, welche $y = \psi(\xi, k_\lambda)$ heißen möge, zu fordern, daß die Wahrscheinlichkeit für das Intervall $\xi$ bis $\xi + d\xi$ gleich sei der Wahrscheinlichkeit für das Intervall $x$ bis $x + dx$. Die $k_\lambda$ sind $\lambda$ neue, im allgemeinen von den $h_\nu$ verschiedene Konstanten, wobei im allgemeinen auch $\lambda \neq \nu$. Demnach ist die neue Verteilung zu ermitteln durch die Transformation (1) unter der Nebenbedingung

$$\psi(\xi, k_\lambda)\, d\xi = \varphi(x, h_\nu)\, dx. \tag{2}$$

Daher wird

$$\psi(\xi, k_\lambda) = \varphi\bigl(f(\xi), h_\nu\bigr) f'(\xi), \tag{3}$$

wobei $f'(\xi)$ stets positiv zu nehmen ist. Die zum Wesen der Verteilung über $x$ gehörige Bedingung

$$\int_L^M \varphi(x, h_\nu)\, dx = 1,$$

wobei $L$ und $M$ die untere bzw. die obere Grenze von $x$, führt dann auf

$$\int_{L'}^{M'} \psi(\xi, k_\lambda)\, d\xi = 1,$$

wobei $L'$ und $M'$ die Grenzen der neuen Variablen $\xi$ sind. Der Ausdruck (3) ist also wieder eine Verteilung.

Wir suchen nun diejenige Transformation (1), für welche die resultierende Verteilung (3) selbst wieder die Form

$$\varphi\bigl(f(\xi), k_\lambda\bigr)$$

hat, bei der also gilt

$$\varphi\bigl(f(\xi), h_\nu\bigr) \cdot f'(\xi) = \varphi\bigl(f(\xi), k_\lambda\bigr).$$

Als Funktion von $\xi$ betrachtet, wird also $y$ keineswegs die Form $\varphi$ haben, wohl aber wird dies für $f(\xi)$ zutreffen. So betrachtet, unterscheidet sich $y$ von der ursprünglichen Funktion $\varphi$ nur durch Veränderungen in den Konstanten.

Die hierzu notwendige Transformation ergibt sich durch Integration der letzten Gleichung als

$$\xi = \int \frac{\varphi(x, h_\nu)}{\varphi(x, k_\nu)}\, dx.$$

Nach Auswertung des Integrals und Umkehrung der sich aus ihm ergebenden Funktion von $x$ erhält man die gesuchte Transformation (1).

Speziell für die normale Verteilung ist

$$\varphi(x, h_\nu) = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 x^2}.$$

Für die aus der Transformation (1) sich ergebende Verteilung verlangen wir, daß sie wieder diese „normale Form" habe, bei der die unabhängige Veränderliche nur im Exponenten der Exponentialfunktion, und zwar in quadratischer Form auftritt, also daß

$$\psi(x, k_\lambda) = y_m e^{-(hx+b)^2}. \tag{4}$$

Dabei bedeutet $y_m$ das neue Maximum, und $b$ ergibt seine Lage. Demnach ist hier, wie man auf Grund der oben angegebenen Integration sieht

$$\xi = \frac{e^{b^2}}{2b\sqrt{\pi}\, y_m} e^{2hbx} - c,$$

wobei $c$ die Integrationskonstante. Also wird

$$x = \frac{1}{2hb}\left(-b^2 + \lg 2\sqrt{\pi}\, y_m b(\xi + c)\right)$$

die Transformation der im Gaußschen Fehlergesetz auftretenden unabhängigen Variablen, bei der die oben postulierte Invarianz (4) gilt.

Die zugehörige Verteilung lautet wegen (4)

$$y = y_m e^{-\frac{1}{4b^2}(b^2 + \lg 2\sqrt{\pi}\, y_m b + \lg(\xi + c))^2}.$$

Führt man eine neue Konstante $\xi_m$, die Abszisse des Maximums ein durch die Definition

$$b^2 + \lg 2\sqrt{\pi}\, y_m b = -\lg(\xi_m + c),$$

so lautet die Transformationsformel

$$x = \frac{1}{2hb}\left(\lg\frac{\xi + c}{\xi_m + c} - 2b^2\right). \tag{5}$$

Für die Verteilung bekommt man so die endgültige Form

$$y = y_m e^{-\frac{1}{4b^2}\lg^2\frac{\xi + c}{\xi_m + c}}, \tag{6}$$

wobei auf Grund der Definition von $\xi_m$

$$y_m = \frac{e^{-b^2}}{2b\sqrt{\pi}(\xi_m + c)} \tag{7}$$

das zur Abszisse $\xi_m$ gehörige Maximum ist.

Den Verlauf dieser Funktion ersieht man aus dem Umstande, daß die Abgeleitete

$$\frac{dy}{d\xi} = -\frac{y}{2b^2}\lg\left(\frac{\xi + c}{\xi_m + c}\right)\frac{1}{\xi + c} = 0,$$

wenn

$$\xi = \xi_m,$$
$$\xi = -c,$$
$$\xi = \infty.$$

Die erste Stelle entspricht dem Maximum, die beiden anderen asymptotischen Annäherungen an die Abszissenachse. Denn

$$\frac{d^2 y}{d \xi^2} = \left(\frac{1}{2 b^2} \lg^2 \frac{\xi + c}{\xi_m + c} + \lg \frac{\xi + c}{\xi_m + c} - 1\right) \frac{y}{2 b^2 (\xi + c)^2}$$

wird für $\xi = \xi_m$ negativ.

Für die beiden anderen Werte beachte man, daß die in $y$ enthaltene Exponentialfunktion sehr viel stärker nach Null geht, als die in den Klammern enthaltenen Funktionen wachsen. Daher geht $\frac{d^2 y}{d \xi^2}$ in beiden Fällen nach Null.

Es existieren zwei Inflexionspunkte $\xi_1$ und $\xi_2$, die man erhält aus der Forderung

$$\lg^2 \frac{\xi + c}{\xi_m + c} + 2 b^2 \lg \frac{\xi + c}{\xi_m + c} = 2 b^2.$$

Sie liegen bei

$$\lg \frac{\xi_{1,2} + c}{\xi_m + c} = - b^2 \pm b \sqrt{2 + b^2},$$

also rechts und links vom Maximum, aber unsymmetrisch angeordnet.

Der linke Inflexionspunkt liegt näher am Maximum als der rechte. Die zugehörigen Werte der Ordinate betragen nach (6)

$$y_{1,2} = y_m e^{-\frac{1}{4} (b \mp \sqrt{2 + b^2})^2}.$$

Der rechts liegende Inflexionspunkt hat also die größere Ordinate. Damit ist die Gestalt der Kurve klar: Sie ist asymptotisch Null bei $\xi = - c$ und bei $\xi = \infty$, hat ein Maximum bei $\xi = \xi_m$ und zwei unsymmetrisch hierzu liegende Inflexionspunkte.

Die Verteilung (6) hat einen Sinn für positive $c$, solange $\xi > -c$ und für negative $c$, solange $\xi > |c|$. Gleichwahrscheinlich sind die Beobachtungen

$${}_1\xi = k (c + \xi_m) - c \quad \text{und} \quad {}_2\xi = \frac{c + \xi_m}{k} - c,$$

wobei $k$ eine positive Zahl ist. Die Abszisse $1 - c$ hat also dieselbe Wahrscheinlichkeit wie die Abszisse $(c + \xi_m)^2 - c$.

Die Verteilung weist drei unabhängige Konstante auf. Als solche wird man wählen $\xi_m$, $b$, $c$. Näherungswerte für $c$, $y_m$, $\xi_m$ erhält man aus den Beobachtungen der unteren Grenze, der Lage und der Höhe des Maximums. Hieraus ergibt sich die Konstante $b$ aus (7) mit Hilfe von sukzessiven Approximationen. Einen angenäherten Wert von $b$ kann man noch auf eine zweite Weise bestimmen, wenn außer der unteren

Grenze, der Lage und der Höhe des Maximums noch der Wert der Ordinate beobachtet ist, die zu $\xi = 0$ gehört: also

$$y_0 = y_m e^{-\frac{1}{4b^2} \lg^2 \frac{c}{\xi_m + c}}.$$

Dann ergibt sich $b$ aus

$$\frac{1}{4b^2} = \frac{\lg y_m - \lg y_0}{(\lg(\xi_m + c) - \lg c)^2}.$$

2. Zur systematischen Berechnung der drei unabhängigen Konstanten braucht man drei Gleichungen. Hierzu bestimme man zunächst die Momente, gerechnet vom Nullpunkt. Bezeichnet man dieses $n$te Moment mit $\eta_n^n$, so ist

$$\eta_n^n = \int_{-c}^{\infty} y \, \xi^n \, d\xi.$$

Dies wird nach der Nebenbedingung (2) und der Transformationsformel (5)

$$\eta_n^n = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h^2 x^2} dx \, \xi^n.$$

Setzt man hierin den sich aus (5) ergebenden Wert für $\xi$ ein, so wird mit Hilfe des binomischen Lehrsatzes, wenn man unter dem Integralzeichen die quadratische Ergänzung vornimmt

$$\eta_n^n = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \sum_0^n (-1)^\nu \binom{n}{\nu} c^\nu (\xi_m + c)^{n-\nu} e^{2(n-\nu)b^2 + (n-\nu)^2 b^2}$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h^2 x^2 + 2h(n-\nu)bx - (n-\nu)^2 b^2} dx,$$

wobei $\nu$ der Summationsindex.

Dies wird mit Hilfe des bekannten Wertes des Integrals

$$\eta_n^n = \sum_0^n (-1)^\nu \binom{n}{\nu} c^\nu (\xi_m + c)^{n-\nu} e^{(n-\nu)b^2(2+n-\nu)}. \tag{8}$$

Im Spezialfall $n = 0$ wird $\eta_0^0 = 1$ entsprechend der Definition. Für $n = 1$ wird der Mittelwert

$$\eta_1^1 = \bar{\xi} = (\xi_m + c) e^{3b^2} - c,$$

für $n = 2$ wird das zweite Moment

$$\eta_2^2 = (\xi_m + c)^2 e^{8b^2} - 2c(\xi_m + c) e^{3b^2} + c^2,$$

für $n = 3$ wird das dritte Moment

$$\eta_3^3 = (\xi_m + c)^3 e^{15b^2} - 3c(\xi_m + c)^2 e^{8b^2} + 3c^2(\xi_m + c) e^{3b^2} - c^3.$$

Die Momente $\mu_n^n$, berechnet vom Mittelwert, also

$$\mu_n^n = \int_{-c}^{\infty} y(\xi - \bar{\xi})^n \, d\xi,$$

ergeben sich aus den Momenten $\eta_n^n$, berechnet vom Nullpunkt durch eine Koordinatenverschiebung. Es ist nämlich, wie bekannt,

$$\left.\begin{aligned} \mu_0^0 &= 1, \\ \mu_1^1 &= 0, \\ \mu_2^2 &= \eta_2^2 - \eta_1^2, \\ \mu_3^3 &= \eta_3^3 - 3\,\eta_2^2\,\eta_1 + 2\,\eta_1^3. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Daher wird das Quadrat des mittleren Fehlers

$$\mu_2^2 = (\xi_m + c)^2\, e^{6b^2}\,(e^{2b^2} - 1).$$

Für das dritte Moment erhält man

$$\mu_3^3 = (\xi_m + c)^3\, e^{9b^2}\,(e^{6b^2} - 3\,e^{2b^2} + 2).$$

Damit sind die zur Berechnung der drei Konstanten nötigen Formeln abgeleitet. Es seien aus dem empirischen Material der Mittelwert, der mittlere Fehler und das dritte Moment, ausgehend vom Mittelwert, bestimmt, dann lauten die drei Gleichungen zur Berechnung von $\xi_m$, $c$, $b$,

$$\bar{\xi} = -c + (\xi_m + c)\, e^{3b^2}, \tag{10a}$$

$$\mu_2^2 = (\xi_m + c)^2\, e^{6b^2}\,(e^{2b^2} - 1), \tag{10b}$$

$$\mu_3^3 = (\xi_m + c)^3\, e^{9b^2}\,(e^{6b^2} - 3\,e^{2b^2} + 2), \tag{10c}$$

Nach (10a) und (10b) ist

$$e^{2b^2} = 1 + \left(\frac{\mu_2}{\bar{\xi} + c}\right)^2.$$

Wächst also bei festem Mittelwert und fester unterer Grenze die Dispersion, so wächst die Konstante $b$. Der Ausdruck $\frac{1}{2b}$ spielt also eine ähnliche Rolle wie das Präzisionsmaß $h$ in der Gaußschen Kurve.

Zur Auflösung der Gleichungen führe man den bekannten Ausdruck

$$\beta_1 = \left(\frac{\mu_3}{\mu_2}\right)^6 = \frac{(e^{6b^2} - 3\,e^{2b^2} + 2)^2}{(e^{2b^2} - 1)^3}$$

ein. Dann werden wir das Verhältnis der hier auftretenden Konstanten zu den von Pearson zur Charakterisierung von Verteilungen eingeführten Ausdrücken feststellen können. Es ist nämlich, wie man durch Ausführung der Division sieht,

$$\beta_1 = (e^{2b^2} + 2)^2\,(e^{2b^2} - 1).$$

Dies ist eine Gleichung dritten Grades für die unbekannte Konstante $e^{2b^2}$. Man setze $e^{2b^2}+1$ für den Augenblick gleich $z$, so wird sie zu

$$z^3 - 3z - 2 - \beta_1 = 0.$$

Man sieht, daß eine symmetrische Verteilung nur als Grenzfall auftreten kann. Denn wäre $\mu_3 = 0$, so wäre

$$e^{2b^2} = 1, \quad b = 0,$$

d. h. die Darstellung versagt.

Also kann man setzen

$$\beta_1 + 2 = 2k, \quad \text{wobei} \quad k > 1.$$

Darnach nimmt die Gleichung die Form an

$$z^3 - 3z - 2k = 0,$$

wobei die Diskriminante $k^2 - 1 > 0$. Also ist nur eine reelle Wurzel

$$e^{2b^2} = -1 + \sqrt[3]{k + \sqrt{k^2-1}} + \sqrt[3]{k - \sqrt{k^2-1}} \tag{11 a}$$

vorhanden, wobei

$$k = \frac{1}{2}\left(\frac{\mu_3}{\mu_2}\right)^6 + 1, \tag{12}$$

und diese Wurzel ist stets positiv.

Um demnach unsere Kurve (6) einer empirisch gegebenen Verteilung anzupassen, berechne man hierfür das $k$ aus (12). Dann ergibt sich $e^{2b^2}$ aus (11 a). Hieraus erhält man mit Hilfe der Gleichung (10 b)

$$\xi_m + c = \frac{\mu_2}{e^{3b^2}\sqrt{e^{2b^2}-1}},$$

und mit Hilfe (10 a)

$$c = -\bar{\xi} + \frac{\mu_2}{\sqrt{e^{2b^2}-1}} \tag{11 b}$$

und

$$\xi_m = \bar{\xi} - \frac{\mu_2}{\sqrt{e^{2b^2}-1}}(1 - e^{-3b^2}). \tag{11 c}$$

Endlich ergibt sich $y_m$ auf Grund der Definition unter (7) als

$$y_m = \frac{e^{2b^2}\sqrt{e^{2b^2}-1}}{2b\sqrt{\pi}\,\mu_2}. \tag{11 d}$$

Damit ist die Bestimmung der Konstanten durchgeführt.

Der Vergleich der beobachteten mit den berechneten Daten geht dann mit Hilfe der bekannten Tabellen für das Fehlerintegral vor sich.

Denn, wenn man die Variable

$$t = h x$$

einführt, wobei $x$ den Wert (5) hat, so beträgt die Wahrscheinlichkeit einer Messung, die kleiner ist als $\xi$ auf Grund der Nebenbedingung (2) und der Transformationsformel (5)

$$\int_{-c}^{\xi} y\, d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{-b + \frac{1}{2b} \lg \frac{\xi + c}{\xi_m + c}} e^{-t^2}\, dt.$$

Demnach ist die Wahrscheinlichkeit einer Messung, die kleiner ist als $\xi$, gegeben durch

$$\frac{1}{2}\left[1 + \Phi\left(-b + \frac{1}{2b} \lg \frac{\xi + c}{\xi_m + c}\right)\right],$$

wobei $\Phi$ das Gaußsche Fehlerintegral bedeutet. Diese praktische Eigenschaft, daß die Tabellen des Gaußschen Fehlerintegrals weiter verwendet werden können, gilt natürlich wegen (2) für alle aus der Gaußschen Verteilung durch eine Transformation der unabhängigen Variabeln entstehenden Verteilungen. Derjenige Wert der Abszisse, welcher die Wahrscheinlichkeit $^1/_2$ hat, überschritten oder nicht überschritten zu werden, der sogenannte Zentralwert, ergibt sich als

$$\xi_3 = -c + (\xi_m + c)\, e^{2b^2}. \tag{13}$$

Demnach liegt das Maximum links vom Zentralwert und dieser nach (10a) links vom arithmetischen Mittel. Je kleiner $b$, desto mehr nähern sich die drei Mittelwerte. Rechnet man die Lage des arithmetischen Mittels und des Maximums nicht vom Nullpunkt, sondern vom Punkte $c$ aus, so ist ihr Verhältnis nach (10a) gleich $e^{3b^2}$. Die zum arithmetischen Mittel gehörige Ordinate wird entsprechend nach (10a), solange $c$ endlich,

$$y_{\bar{\xi}} = y_m\, e^{-\frac{9}{4} b^2}. \tag{14}$$

Je kleiner also $b$, desto mehr nähert sich die zum arithmetrischen Mittel gehörige Ordinate dem Maximum.

Um eine Größenvorstellung von $b$ zu bekommen, beachte man, daß $\beta_1$ von dem $b$, wie man aus (11a) sieht, ausschließlich abhängt, für die Gaußsche Kurve gleich Null und für die üblichen empirisch beobachteten Verteilungen numerisch kleine Werte hat. Setzt man etwa

$$\beta_1 = 1 + \varepsilon,$$

wobei das Quadrat von $\varepsilon$ gegen 1 vernachlässigt werde, so wird mit der Genauigkeit des Rechenschiebers $e^{2b^2} = 1{,}103 + 0{,}095\,\varepsilon$.

Entwickeln wir, so ist in erster Näherung

$$b = 0{,}227 + 0{,}1047\,\varepsilon.$$

Das $b$ muß nach (7) positiv sein, weil $y_m$ stets positiv und $\xi_m + c$ positiv ist.

Nach der Definition von $\beta_1$ ist

$$\frac{d\beta_1}{db} = 12\,b\,e^{4b^2}(e^{2b^2} + 2),$$

daher wächst $b$ mit $\beta_1$, also mit der Asymmetrie der Verteilung.

Es interessiert auch, das vierte Moment zu kennen. Man hat zunächst nach (8)

$$\eta_4^4 = (\xi_m + c)^4 e^{24b^2} - 4(\xi_m + c)^3 c\,e^{15b^2} + 6(\xi_m + c)^2 c^2 e^{8b^2} - 4(\xi_m + c)\,c^3 e^{3b^2} + c^4.$$

Da nun

$$\mu_4^4 = \eta_4^4 - 4\,\eta_1\,\eta_3^3 + 6\,\eta_1^2\,\eta_2^2 - 3\,\eta_1^4, \tag{9d}$$

wird

$$\mu_4^4 = (\xi_m + c)^4 e^{12b^2}(e^{12b^2} - 4\,e^{6b^2} + 6\,e^{2b^2} - 3). \tag{10d}$$

Daher wird die zur Charakterisierung von Kurven häufig verwendete Funktion

$$\beta_2 = \frac{\mu_4^4}{\mu_2^4} = \frac{e^{12b^2} - 4\,e^{6b^2} + 6\,e^{2b^2} - 3}{(e^{2b^2} - 1)^2} = e^{8b^2} + 2\,e^{6b^2} + 3\,e^{4b^2} - 3.$$

Für die normale Verteilung ist $\beta_2 = 3$. Da hier $\beta_2 > 3$, ist wie Pearson gezeigt hat[1]), das Maximum bei unserer Verteilung stets breiter als bei der normalen Kurve. Wie bekannt, ergeben sich aus $\beta_1$ und $\beta_2$ die Koeffizienten der Reihenentwicklung im Sinne der Kollektivmaßlehre. Definiert man wie üblich als Maß der Schiefe den Ausdruck

$$\frac{\bar{\xi} - \xi_m}{\mu_2},$$

so wird dieses Maß hier nach (10a) und (10b)

$$\frac{e^{3b^2} - 1}{e^{3b^2}\sqrt{e^{2b^2} - 1}}.$$

Die Kurvencharakteristiken $\beta_1$, $\beta_2$ und das Maß der Schiefe hängen also nur von der Konstanten $b$ ab.

3. Im folgenden einige Spezialfälle:

a) Wenn $c = 0$, also der Variationsbereich 0 bis $\infty$ reicht, so lautet die Verteilung

$$y = y_m\,e^{-\frac{1}{4b^2}\lg^2\frac{\xi}{\xi_m}}. \tag{6a}$$

[1]) Phil. Trans. (A) **198**, 235—299, 1902.

Dieses Fehlergesetz ist zuerst von McAlister aufgestellt worden[1]). Er ging dabei aus von der Annahme, daß das geometrische Mittel der wahrscheinlichste Wert ist. Gleich wahrscheinlich sind hier nicht wie im normalen Fall Abweichungen vom gleichen absoluten Betrag, sondern vom gleichen relativen Betrag. Der $k$-fache und der $k$-te Teil des wahrscheinlichsten Wertes sind gleich wahrscheinlich, wenn $k$ eine positive Zahl.

Die beiden voneinander unabhängigen Konstanten $b$ und $\xi_m$ ergeben sich aus den Gleichungen (10a) und (10b).

Setzt man nämlich die erste Gleichung in die zweite ein, so wird

$$e^{2b^2} = 1 + v^2$$

und

$$\xi_m = \frac{\bar{\xi}}{(1 + v^2)^{3/2}},$$

wobei wie üblich die Schwankung $v$ als $v = \frac{\mu^2}{\bar{\xi}}$ definiert ist. Schließlich ergibt sich $y_m$ gemäß der Definition (7). Diese Verteilung spielt in der Astronomie eine Rolle. Hier fragt man nach der Verteilung $\varphi(M)$ der Sterne nach deren absoluten Helligkeiten $M$. Kapteyn hat gezeigt[2]), daß diese Luminositätskurve eine normale Fehlerkurve ist. Führt man hierin die absolute Helligkeit $i$ ein, durch die Definition

$$M = -2{,}5 \lg i,$$

so muß die Verteilungsfunktion $\psi(i)$ der Leuchtkräfte die Mc Alistersche Form haben. Auf einem anderen Wege hat Seeliger[2]) die Kurve $\psi(i)$ direkt bestimmt, und zwar sowohl unter der Voraussetzung, daß es eine größte Leuchtkraft gibt und daß die Welt endlich ist, wie ohne diese Voraussetzungen. In beiden Fällen ergab sich

$$\psi(i) = \alpha\, e^{-\beta \lg i - \gamma \lg i^2},$$

wobei $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ von $i$ unabhängige Konstanten sind.

Endlich hat Schwarzschild[2]) auf einem dritten Wege diese Funktion abgeleitet und wiederum ein Resultat von der Seeligerschen Form erhalten. Mit Hilfe der quadratischen Ergänzung sieht man sofort, daß dies unser Spezialfall ist.

Ist außer $c = 0$ noch speziell $\xi_m = e^{-2b^2}$, und $\frac{1}{2b} = h$, so lautet dieser Spezialfall

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}}\, e^{\frac{1}{4h^2}}\, e^{-h^2\left(\lg \xi + \frac{1}{2h^2}\right)^2}.$$

---

[1]) Proc. Roy. Soc. 29, 367—376, 1879.

[2]) Vgl. R. Hess, Die Statistik der Leuchtkräfte der Sterne. Ergebn. d. exakt. Naturw., Bd. 3, S. 44 u. f., Berlin 1924.

Diese sogenannte Galtonsche Verteilung unterscheidet sich nach (5) von der Gaußschen nur durch die Substitution $x = \lg \xi$ und Veränderungen in den Konstanten, nämlich einer Verschiebung des Maximums und seiner Lage.

Zur Bestimmung der Konstanten $h$ dient nach (10a)

$$\bar{\xi} = e^{b^2}.$$

Daher

$$h = \frac{1}{2\sqrt{\lg \bar{\xi}}}.$$

b) Wenn $\xi_m = c$, also der Nullpunkt in der Mitte zwischen dem Maximum und der unteren Grenze liegt, dann lautet die Verteilung

$$y = \frac{e^{-b^2}}{4\,b\,c\,\sqrt{\pi}}\, e^{-\frac{1}{4\,b^2}\lg^2\frac{\xi + c}{2\,c}}. \tag{6c}$$

Hier hat der $k$ — 1-fache Wert des wahrscheinlichsten Wertes die gleiche Wahrscheinlichkeit wie der $\frac{4}{k}$ — 1 fache.

Die beiden Konstanten $b$ und $c$ ergeben sich aus (10) mit Hilfe von

$$\bar{\xi} = c\,(2\,e^{3\,b^2} - 1),$$
$$\mu_2^2 = 4\,c^2\,e^{6\,b^2}\,(e^{2\,b^2} - 1).$$

Dividiert man die zweite Gleichung durch die quadrierte erste, so erhält man

$$v^2 = \frac{4\,(e^{8\,b^2} - e^{6\,b^2})}{4\,e^{6\,b^2} - 4\,e^{3\,b^2} + 1},$$

oder

$$e^{8\,b^2} - e^{6\,b^2}\,(1 + v^2) + v^2\,e^{3\,b^2} - \frac{v^2}{4} = 0.$$

Nach der Cartesischen Zeichenregel ist also nur eine positive reelle Wurzel für die gesuchte Größe $e^{b^2}$ vorhanden. Für die üblichen Werte der Schwankung, also für $v \leqq 0{,}1$ liegt sie in der Nähe von 1. Nach der Newtonschen Formel erhält man angenähert

$$e^{b^2} = 1 + \frac{v^2}{4\,(2 - 3\,v^2)},$$

woraus man die Annäherungswerte erhält

$$b = \frac{v}{2\sqrt{2 - 3\,v^2}}$$

und

$$c = \bar{\xi}\,(1 - \tfrac{3}{2}\,v^2)$$

c) Wenn $c = \infty$, also der Variationsbereich von $-\infty$ bis $+\infty$ geht, so soll, damit die durch diese Annahme entstehende Verteilung

sinnvoll sei, verlangt werden, daß $y_m$ endlich bleibe, d. h., gleichzeitig muß $b$ nach 0 gehen.

Stellt man diese Forderung in der Form auf

$$\frac{1}{b(\xi_m + c)} \to 2h,$$

so wird der zu quadrierende Exponent

$$\frac{1}{2b} \lg \frac{\xi + c}{\xi_m + c} = \frac{\lg 2hb\left(\xi + \frac{1}{2hb} - \xi_m\right)}{2b} = \frac{\lg[1 + 2hb(\xi - \xi_m)]}{2b}.$$

Diese für $b = 0$ unbestimmte Form wird nach bekannten Regeln gleich

$$\frac{1}{2} \frac{2h(\xi - \xi_m)}{1 + 2hb(\xi - \xi_m)}.$$

Setzt man hierin $b = 0$, so wird der zu quadrierende Exponent

$$h(\xi - \xi_m),$$

so daß die Verteilung lautet

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2(\xi - \xi_m)^2}.$$

Unser Grenzübergang führt also zurück auf das Gaußsche Fehlergesetz.

4. Stellt man die Forderung, daß die aus einer Transformation der Gaußschen Kurve erwachsende Kurve selbst wieder von „normaler Form" ist, so wird die hierzu gehörige Transformation durch (5), die hieraus erwachsene Kurve durch (6) gegeben. Die Kurve ist unsymmetrisch und einseitig beschränkt. In ihr treten drei unabhängige Konstanten auf, die untere Grenze, die Lage des Maximums und eine Konstante, die eine ähnliche Rolle spielt wie die Präzision bei der normalen Verteilung. Die Bestimmung der Konstanten wird mit Hilfe der Momente durchgeführt (11) und (12). Reicht speziell die Variationsbreite von Null bis Unendlich, so erhält man die für die Astronomie wichtige Verteilung von McAlister, reicht sie von minus Unendlich bis plus Unendlich, so erhält man wieder das Gaußsche Fehlergesetz. Die beiden Fehlergesetze, welche jeweils dem geometrischen und dem arithmetischen Mittel als wahrscheinlichstem Wert entsprechen, lassen sich daher als Spezialfälle eines allgemeineren Fehlergesetzes darstellen.

# Über die α-Strahlen des ThC + C′ und ihr Verhalten beim Durchgang durch verschiedene Gase.

Von **Lise Meitner** und **Kurt Freitag**.

Mit 7 Textabbildungen und 6 Tafeln. (Eingegangen am 1. April 1926.)

Es werden nach der Wilsonschen Nebelmethode die α-Strahlen von ThC + C′ in verschiedenen Gasen untersucht und möglichst genaue Reichweitemessungen ausgeführt, wodurch eine Bestimmung des Bremsvermögens dieser Gase sowie eine Prüfung der Bohrschen Theorie über die Bremsung der α-Strahlen beim Durchgang durch Materie ermöglicht wird. Durch sehr zahlreiche photographische Aufnahmen, bei denen es auch gelingt, die in Wasserstoffverbindungen ausgelösten Wasserstoffstrahlen sichtbar zu machen, wird eine Klärung der strittigen Frage über das Auftreten von α-Strahlen extremer Reichweiten erzielt.

## A. Einleitung.

Wenn α-Strahlen durch Materie hindurchgehen, so erleiden sie durch die Zusammenstöße mit den Atomen dauernd Geschwindigkeitsverluste. Die Strecke, die ein α-Teilchen durchlaufen kann, bis es seine gesamte Energie abgegeben hat, wird als seine Reichweite in der betreffenden Substanz bezeichnet. Diese Reichweite hängt selbstverständlich einerseits von der Anfangsgeschwindigkeit, andererseits von der Natur der durchlaufenen Substanz ab. Da alle α-Teilchen, die vom selben radioaktiven Element ausgesendet werden, dieselbe Geschwindigkeit besitzen, so ist auch ihre Reichweite in einer bestimmten Substanz eine Konstante, die für die betreffende α-Strahlengruppe und damit auch für das zugehörige radioaktive Element charakteristisch ist.

Was die Art der Geschwindigkeitsverluste der α-Strahlen beim Durchdringen von Materie betrifft, so liegen hierfür mehrere theoretische Ansätze vor, denen im allgemeinen die Annahme zugrunde liegt, daß die α-Strahlen ihre Energie durch Zusammenstöße mit den Elektronen der Atome verlieren. Man spricht daher von einem spezifischen Bremsvermögen der Atome für α-Strahlen, für dessen gemittelten Wert die Reichweite in der betreffenden Substanz ein Maß ist. Da die Zahl der von den α-Strahlen auf ihrem Wege getroffenen Atome einer gewissen Schwankung unterliegt, so werden auch die Strecken, auf der der Verlust der Energie erfolgt, für die einzelnen α-Strahlen um einen gewissen Mittelwert gestreut sein. Die Ausmessungen dieses Schwankungsbereichs können als Prüfstein für die theoretisch berechneten Energieverluste beim Durchgang durch Materie herangezogen werden und bilden so zugleich

ein Mittel, die zugrunde gelegten Vorstellungen zu bestätigen oder zu widerlegen.

In der nachfolgenden Arbeit sind einige der hier skizzierten Probleme durch Untersuchungen nach der Wilsonschen Nebelmethode an den $\alpha$-Strahlen von ThC + C′ einer näheren Prüfung unterzogen worden. Insbesondere wurde durch genaue Ausmessungen der Reichweiten der $\alpha$-Strahlen in verschiedenen Gasen das relative, mittlere Bremsvermögen dieser Gase bestimmt, ferner die Frage nach den $\alpha$-Strahlen extremer Reichweiten gefördert, wobei es zugleich gelang, die in Wasserstoffverbindungen ausgelösten Wasserstoffstrahlen sichtbar zu machen [1]. Endlich konnten die Schwankungsbereiche für zwei $\alpha$-Strahlengruppen in verschiedenen Gasen experimentell festgestellt und mit den nach der Bohrschen Theorie berechneten Werten verglichen werden.

Die Behandlung der angegebenen Fragen mußte natürlich unter Berücksichtigung der besonderen Strahlungsverhältnisse von ThC + C′ erfolgen. ThC unterliegt bekanntlich einem doppelten Zerfall. Ein Teil der ThC-Atome verwandeln sich unter $\beta$-Strahlenaussendung in ThC′, das seinerseits $\alpha$-Strahlen von 8,6 cm Reichweite emittiert und in das Endprodukt der Thorreihe, Thorblei, übergeht. Ein anderer Teil von ThC sendet $\alpha$-Strahlen von 4,8 cm Reichweite aus und geht in ThC″ über, das sich nun wiederum durch $\beta$-Strahlenemission in das Thorblei umwandelt. Wir erhalten also folgendes Zerfallsschema:

$$\text{ThC} \begin{cases} \xrightarrow{\beta} \text{ThC}' \xrightarrow[R\,=\,8{,}6\text{ cm}]{\alpha} \text{Thorblei} \\ \xrightarrow[R\,=\,4{,}8\text{ cm}]{\alpha} \text{ThC}'' \xrightarrow{\beta} \text{Thorblei} \end{cases}$$

Da ThC′ eine Halbwertszeit von etwa $10^{-10}$ Sek. besitzt, so ist ThC stets im Gleichgewicht mit ThC′ und sendet die angegebenen zwei Gruppen von $\alpha$-Strahlen aus. Marsden und Barratt [2]) haben nach der Szintillationsmethode die Anzahl der Teilchen verschiedener Reichweite gezählt und fanden, daß von 100 $\alpha$-Strahlen des ThC 65 eine Reichweite von 8,6 cm und 35 eine von 4,8 cm besitzen. Der erste Teil der Arbeit ist der Untersuchung dieser beiden $\alpha$-Strahlengruppen gewidmet. Hierzu wurde, wie schon erwähnt, die Wilsonsche Nebelmethode gewählt, die es gestattet, die Bahnspuren der $\alpha$-Strahlen zu verfolgen.

---

[1]) D. Bose, ZS. f. Phys. **12**, 207, 1923.

[2]) E. Marsden und T. Barratt, Proc. Phys. Soc. London **24**, 112, 1912.

B. Versuchsanordnung.

Dem vorliegenden Zwecke genauer Reichweitemessungen mußten die einzelnen Teile der Apparatur besonders angepaßt werden [1]). Nachdem Erfahrungen mit einer kleineren, leichter zu handhabenden Apparatur gesammelt worden waren, wurde die endgültige Anordnung so getroffen, daß die Enden der Bahnen auch für die $\alpha$-Strahlen großer Reichweite noch innerhalb der Wolkenkammer lagen. Die Versuchsanornung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Die Nebelkammer $N$ wurde von einem zylindrischen Glasring von 21 cm Durchmesser und 3,8 cm Höhe gebildet und war nach oben durch eine luftdicht aufgekittete 8 mm starke Spiegelglasplatte abgeschlossen. Der Glasring wurde in eine 4 mm breite und ebenso tiefe Nute einer quadratischen Messingplatte $F$ von 30 cm Kantenlänge und 1 cm Dicke eingekittet. Die Platte $F$ war auf der unteren

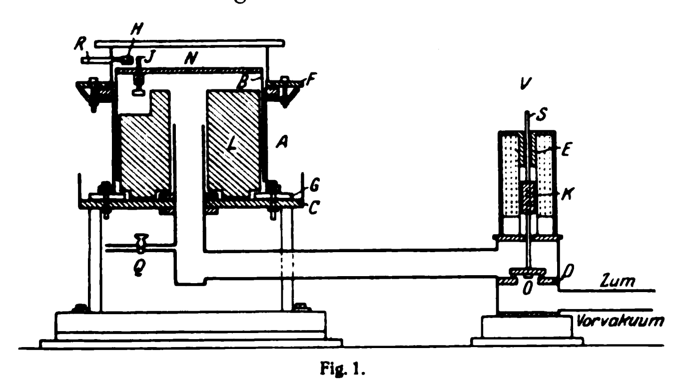



Fig. 1.

Seite plangeschliffen und hatte eine kreisrunde Öffnung von 20 cm Durchmesser. Sie wurde auf einem feststehenden Hohlzylinder $A$ aus Messing befestigt, der 15 cm hoch war und einen inneren Durchmesser von 20 cm hatte. An seinem oberen und unteren Ende waren zwei Messingringe von je 2 cm Breite und 1 cm Dicke angelötet, die ebenfalls plangeschliffen waren. Auf den oberen wurde die Wolkenkammer mit der Messingplatte $F$ unter Verwendung von nicht sehr zähem Fett aufgesetzt und mit vier Schraubenklammern befestigt. Diese Anordnung hatte den Vorteil, daß die Wolkenkammer leicht geöffnet werden konnte und trotzdem absolut luftdicht auf dem Zylinder $A$ aufsaß. Der untere Ring von $A$ war durch drei Schrauben in einem Messingbecken $C$ von 30 cm Durchmesser befestigt. In $A$ bewegte sich ein zweiter Hohlzylinder $B$ von 15 cm Höhe, der am oberen Ende eine 4 mm starke Messing-

[1]) I. Curie, C. R. **175**, 434, 1923 und Journ. de phys. (6) **6**, 170, 1923.

platte trug, die den beweglichen Boden der Wolkenkammer bildete. Der Kolben *B* mußte einerseits leicht beweglich, andererseits aber luftdicht in den Zylinder eingepaßt sein. Dies wurde dadurch erreicht, daß in den Zylinder *A* zwei Rillen von je 1 cm Breite und 1 mm Tiefe gedreht waren, in die zwei Filzstreifen mit Schellack eingeklebt waren. Ferner wurde das Becken *C* etwa 3 cm hoch mit Maschinenöl gefüllt, so daß der untere Rand des Kolbens sich nur in Öl bewegte. Dieses wurde bald zwischen die Zylinder gepreßt, die Filzringe sogen sich voll und bildeten so einen luftdichten Abschluß.

Die Expansion erfolgte nun in der Weise, daß der Kolben von einer bestimmten Anfangsstellung sich nach unten bewegte, bis er auf den auf der Messingplatte *C* lagernden dicken Gummiring *G* aufschlug. Die Abwärtsbewegung wurde dadurch erreicht, daß der Raum unter *B* durch ein elektromagnetisch ausgelöstes Ventil *V* mit einem evakuierten Gefäß in Verbindung gebracht wurde. In dem oberen Teile von *V* befand sich ein Hohlzylinder aus Messing von 10 cm Höhe und 2 cm innerem Durchmesser, um den ein 0,8 mm dicker Kupferdraht in mehreren Lagen gewickelt war. Im Innern des Zylinders befanden sich zwei Eisenkerne *E* und *K*. Der obere Kern *E* war mit dem Zylinder starr verbunden und hatte eine Bohrung von 6 mm Durchmesser. Der bewegliche Kern *K* war an einem Messingstift *S* befestigt, der durch die Bohrung von *E* ging. An dem unteren Ende *S* war eine runde Messingplatte von 4,5 cm Durchmesser angebracht. Sie konnte die Öffnung *O* einer anderen Messingplatte *D* verschließen, die in dem unteren Teile von *V* eingelötet war. Hier endeten zwei Messingrohre von 3 cm Durchmesser, von denen das eine zu dem Becken *C* führte, das andere zu zwei Rundkolben von je 5 Liter Inhalt, die parallel geschaltet waren und von einer Leybold-Kapselpumpe evakuiert werden konnten. Bei Evakuieren des Raumes unter *O* wurde die an *S* befestigte Messingplatte durch den äußeren Luftdruck gegen die Platte *D* gepreßt und dadurch das Vakuum gegen den Raum unter dem Kolben abgeschlossen. Wurde der Stromkreis, in dem die Drahtspirale lag, eingeschaltet, so wurden die Eisenkerne *E* und *K* magnetisch; der feste Kern *E* zog den beweglichen Kern *K* an. Dadurch wurde die Öffnung *O* freigegeben und der Raum unter dem Kolben mit dem Vakuum in Verbindung gebracht. Ein Holzklotz *L*, der in dem Becken *C* stand, hatte den Zweck, das Luftvolumen unter *B* zu verringern. Durch einen Hahn bei *Q* konnte der Raum unter *B* mit dem Außenraum verbunden und der Kolben durch Hineinblasen von Luft auf eine bestimmte Höhe eingestellt werden.

In den Glasring der Wolkenkammer waren zwei Löcher von 10 mm Durchmesser gebohrt. In das eine war ein Hahn eingekittet, der mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung stand, in das andere ein Messingrohr *R* von 5 cm Länge, durch das mit Hilfe einer Zange das Präparat in die Kammer eingeführt wurde. Um genaue Reichweitemessungen machen zu können, durften nur die Teilchen zur Wirksamkeit gelangen, die nahezu in derselben Horizontalebene verliefen. Dies wurde durch einen Messingspalt *H* erreicht, der von zwei ebenen, parallelen, horizontalen Platten gebildet wurde. Ihr Abstand konnte zwischen $^1/_2$ mm und 1 mm variiert werden, die Plattendicke betrug 5 mm, die Länge des Spaltes 2 cm. Um ferner zu erreichen, daß die zur Wirksamkeit gelangenden Strahlen erst am Schluß der Expansion in die Kammer eintreten, war in ungefähr 5 mm Entfernung von *H* ein senkrechter Bleischirm *J* von 5 mm Dicke angebracht. Er saß auf einer Schraubenspindel von $^1/_2$ mm Ganghöhe, die durch die Verschlußplatte des Kolbens geführt war und eine Regulierung der Höhe des Schirmes ermöglichte. Der Bleischirm bewegte sich also bei der Expansion mit dem Kolben abwärts, seine Höhe war so gewählt, daß er gerade dann den Spalt *H* völlig frei gab, wenn der Kolben seine tiefste Stellung erreicht hatte.

Der Wasserdampf wurde in üblicher Weise von zwei Gelatineschichten geliefert, die auf die Verschlußplatten der Wolkenkammer aufgegossen wurden. Die obere Gelatineschicht war mit dem negativen, die untere mit dem positiven Pol einer Hochspannungsbatterie verbunden. Die Zuleitung zu den Schichten erfolgte unten durch den Zylinder *A*, oben durch einen Kupferring, der zwischen Spiegelglasplatte und Ring der Wolkenkammer eingekittet war. Die bei den Versuchen benutzte Feldstärke betrug ungefähr 200 Volt pro Zentimeter.

Da für die vorliegenden Untersuchungen meist sehr starke Präparate verwendet werden mußten, so war auch die Ionisation in der Nähe des Präparates sehr stark. Daher wurde der Spalt *H* mit der oberen Gelatine, der Bleischirm *J* mit der unteren leitend verbunden. Auf diese Weise war die Feldstärke in der Nähe des Präparates ungefähr zehnmal so groß wie in den anderen Teilen der Kammer.

Belichtet wurde die Wolkenkammer von der Seite mit einer Spiegelbogenlampe Artisol der Firma Hahn-Goerz. Bei dieser befindet sich der Krater der positiven Kohle im Brennpunkt eines Hohlspiegels von 20 cm Durchmesser mit einem wirksamen Lichtkegel von 135° Öffnungswinkel. Aus dem parallelen Lichtbündel der Lampe wurde durch einen 20 cm langen und 3 cm breiten Spalt ein Streifen ausgeblendet, durch

den die Wolkenkammer in ihrer ganzen Tiefe belichtet wurde. Um die mit der Belichtung verbundenen Temperaturschwankungen zu verhindern, blieb der Spalt ständig abgedeckt und wurde nur bei jeder Expansion einen kurzen Augenblick geöffnet.

Photographiert wurde senkrecht von oben mit einem stereoskopischen Schlitzverschlußapparat. Die Objektive hatten eine Brennweite von 12,5 cm und ein Öffnungsverhältnis von $F:4,5$. Die Belichtungszeit wurde zu etwa $^1/_{20}$ Sek. gewählt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Kamera schon einen kurzen Augenblick, bevor die Bahnspuren sichtbar wurden, zu öffnen. Das wurde dadurch erreicht, daß an den Ventilstift $S$ ein Kontakt befestigt war, der einen Stromkreis in dem Augenblick schloß, in dem das Ventil vollständig geöffnet war. In diesem Kreise lag ein kleiner Elektromagnet, der den Verschluß des photographischen Apparates auslöste. Die Kamera wurde also geöffnet, während sich der Kolben noch bewegte. Der Abstand der Objektive von der Wolkenkammer wurde zu 50 cm gewählt, das Verkleinerungsverhältnis war also angenähert 1 : 3. Um bei dieser Entfernung Bilder zu erhalten, die bei der stereoskopischen Betrachtung die räumlichen Verhältnisse richtig wiedergaben, mußte der Abstand der Objektive voneinander kleiner als der normale Augenabstand, und zwar 6 cm sein. Als Plattensorte wurde die Agfa-Röntgenplatte verwendet.

Da die Erschütterung bei der Expansion die photographischen Aufnahmen unscharf machte, wurde das Becken $C$ auf eine runde Eisenplatte von 3 cm Dicke und 36 cm Durchmesser gestellt und mit drei Schrauben daran befestigt. Die Eisenplatte war ferner mit einer dicken quadratischen Bleiplatte starr verbunden. Das Ganze wurde dann auf 1 cm dicken Filz gestellt. In der gleichen Weise wurde getrennt davon das Ventil montiert. Der photographische Apparat wurde an einem Balken befestigt, der in die Zimmerwände eingelassen war. So war er von der anderen Anordnung völlig getrennt.

Die Größe der Expansionsverhältnisse mußte wegen der Reichweitemessungen möglichst genau bestimmt werden. Eine Berechnung aus dem Anfangs- und Endvolumen der Kammer erwies sich als zu ungenau. Daher wurde der Druck in der Wolkenkammer am Schluß der Expansion an einem Quecksilbermanometer abgelesen, und zwar wurde natürlich gewartet, bis sich wieder die Anfangstemperatur eingestellt hatte. Schon eine Minute nach jeder Expansion wich die Temperatur in der Kammer um weniger als 1 Proz. von der des Zimmers ab. Die Aufnahmen für

die genauen Reichweitemessungen wurden daher im allgemeinen in Abständen von zwei Minuten gemacht.

Als Präparat wurde entweder ThB + C im Gleichgewicht benutzt oder reines ThC. Jenes wurde als aktiver Niederschlag auf Platin gewonnen, dieses wurde elektrochemisch auf Nickel niedergeschlagen.

## C. Versuchsergebnisse.

1. Reichweitemessungen. Mit der beschriebenen Anordnung wurden Reichweitekurven der $\alpha$-Strahlen des ThC in verschiedenen Gasen aufgenommen. Als Präparat wurde für diese Zwecke reines ThC verwendet. Die Herstellung geschah in der angegebenen Weise auf einem Nickeldraht, der sich vorn zu einer kleinen Fläche von 3 bis 4 $mm^2$ Größe verdickte. Bei der Aktivierung wurde darauf geachtet, daß der Draht soweit als möglich nur mit seiner pilzartigen Verdickung in die Lösung tauchte, so daß die Abscheidung des ThC praktisch nur auf dieser erfolgte. Man hatte auf diese Weise eine angenähert punktförmige Strahlenquelle mit unendlich dünner Schicht.

Um gut ausgebildete $\alpha$-Strahlbahnen zu erhalten, mußten die Teilchen schon kurz vor Schluß der Expansion in die Kammer eintreten. Das wurde dadurch erreicht, daß die Höhe des Bleischirmes verringert wurde. Der Gewindestift, auf dem er befestigt war, gestattet eine schnelle und genaue Regulierung, so daß für jedes Gas in der Kammer die günstigsten Bedingungen experimentell ermittelt werden konnten. Als geeignete Höhe ergab sich diejenige, die den Spalt bereits $^1/_2$ mm vor Schluß der Expansion ganz frei gab. Dadurch, sowie durch die endliche Breite des Spaltes (0,5 mm) wurde die Änderung der Dichte während des Eintritts der Strahlen in die Kammer so groß, daß sie besonders bei den Betrachtungen über die Schwankungen der Reichweite berücksichtigt werden mußte.

Außer in Luft wurden die Reichweiten in Stickstoff, Sauerstoff und Argon untersucht. Das Argon war von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth, freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Es enthielt 3 Proz. Verunreinigungen, im wesentlichen Stickstoff und Sauerstoff. Die anderen Gase enthielten bis 1 Proz. Verunreinigungen und wurden gewöhnlichen Stahlflaschen entnommen.

Die Stärke des Präparats war so gewählt, daß sich bei jeder Expansion 20 bis 100 Bahnspuren ausbildeten. Zur Ausmessung wurden die Aufnahmen etwa fünf- bis sechsfach vergrößert und die Längen der Bahnen an einem in dem Projektionsschirm eingezeichneten Maßstab ab-

gelesen. Zur Bestimmung des Vergrößerungsverhältnisses waren in der Wolkenkammer zwei Marken angebracht, deren Abstand bekannt war, und die bei jeder Aufnahme mitphotographiert wurden. Die so gefundenen Längen wurden auf einen Druck von 760 mm Quecksilber und eine Temperatur von 15° C umgerechnet.

In Tafel 1 sind zwei von diesen Aufnahmen reproduziert. Man erkennt deutlich die den beiden Gruppen des ThC zugehörigen zwei Reichweiten. Die Aufnahmen sind alle unter identischen Bedingungen gemacht, die Ergebnisse der einzelnen Platten können daher zusammengefaßt werden. Man kann also durch Auszählen der Bahnen auf einer genügend großen Anzahl von Aufnahmen das Verhältnis der Zahl der $\alpha$-Strahlen des ThC zu der des ThC′ bestimmen. Diese Methode hat gegenüber der Szintillationsmethode den großen Vorteil, daß man beide Reichweiten nebeneinander hat. Von 3896 gezählten Bahnspuren hatten 1335 eine Reichweite von 4,8 cm und 2561 eine Länge von 8,6 cm. Das ergibt also das Verhältnis 34,3 : 65,7. Dieser Wert ist natürlich ein statistischer, der durch Auszählen von 72 Aufnahmen erhalten wurde. Auf den einzelnen Platten war das Verhältnis selbstverständlich sehr verschieden. So wurden auf einer Aufnahme mit 65 Bahnspuren 12 von 4,8 cm und 53 von 8,6 cm Länge gezählt; auf einer anderen mit 32 Bahnspuren 19 kurze und 13 lange. Man hat hier eine sehr hübsche Veranschaulichung der Wahrscheinlichkeitsschwankungen für kleine Zahlenwerte, die natürlich bei genügend großen Zahlen verschwinden. Bei einer Anzahl von 1335 Strahlen beträgt aber die mittlere Schwankung noch 2,7 Proz. Es kann daher nicht entschieden werden, ob der hier erhaltene Wert für das Verhältnis der Teilchen von 34,3 : 65,7 genauer ist als der von Marsden und Baratt gefundenen von 35 : 65.

Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Abszissen die Reichweiten $R$, als Ordinaten die Anzahl der Bahnen, die gleich und länger als $R$ sind, auf, so erhält man eine Reichweitekurve. Für die $\alpha$-Strahlen in Luft ist diese in Fig. 2 reproduziert. Man sieht, daß die Teilchenzahl bis zu einer Entfernung von 4,32 cm von der Quelle konstant bleibt, dann mit wachsendem $R$ abnimmt. Bei 5 cm Entfernung ist die Teilchenzahl wieder konstant, und bei 8,13 cm beginnt ein neuer Abfall, der dem ersten ganz ähnlich ist. Über 8,95 cm hinaus wurden keine Teilchen mehr beobachtet. Der steile Abfall der Kurve liegt nahezu auf einer Geraden. Verlängert man diese bis zum Schnitt mit der Abszissenachse — bzw. mit derjenigen Abszisse, bei der die Teilchenzahl wieder konstant ist —, so gibt dieser Schnittpunkt nach

Henderson[1]) und Geiger[2]) die maximale Reichweite an. Die Neigung dieser Geraden ist durch die Größe der Reichweiteschwankungen bestimmt. Der Übergang von dem horizontalen Teil der Kurve zu dem geradlinigen Abfall erfolgt allmählich, und zwar ist die Art des Übergangs bei den Kurven in verschiedenen Gasen und bei den beiden Reichweitegruppen etwas verschieden. Er ist im allgemeinen bei den kurzen Bahnspuren unregelmäßiger als bei den langen.

Diese Erscheinung ist offenbar auf eine durch Absorption der α-Strahlen in dem Material des Präparateträgers bedingte Reichweiteverkürzung zurückzuführen. Es sollten natürlich nur die Strahlen in

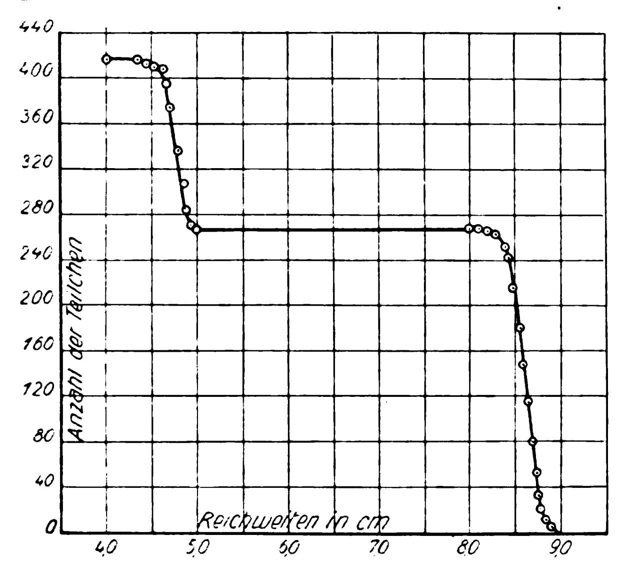



Fig. 2. Reichweitekurve der α-Strahlen von ThC + C′ in Luft.

die Kammer gelangen, die von der aktivierten Fläche selbst ausgesandt werden. Zu diesem Zwecke war der hinter der Fläche liegende Teil des Drahtes mit einer Aluminiumfolie von 50 μ Dicke abgedeckt. Die Abschirmung war aber nicht so vollständig, daß alle Strahlen vom Drahte zurückgehalten wurden. Die Versuche, die aktiven Teile des Drahtes mit Wachs oder Paraffin abzudecken, scheiterten daran, daß das Präparat in Abständen von 20 zu 20 Minuten stark erwärmt werden mußte, um eine Kondensation des Wasserdampfes und so die Bildung einer absorbierenden Wasserschicht auf der Strahlenquelle zu verhindern.

[1]) G. H. Henderson, Phil. Mag. (6) **42**, 538, 1921.
[2]) H. Geiger, ZS. f. Phys. **8**, 45, 1922.

Die maximalen Reichweiten in Luft für die beiden Strahlengruppen des ThC ergeben sich zu 4,90 cm und 8,83 cm (bei 760 mm Druck und 15° C). Hierbei ist noch nicht berücksichtigt, daß die Strahlen in einer mit Wasserdampf gesättigten Luft von etwa 20° C laufen. Die Reichweiten in trockener Luft sind bei dieser Temperatur 0,6 Proz. kürzer als die gemessenen, also 4,87 und 8,78 cm. Diese Werte sind um 1,8 Proz. höher als die von Geiger angegebenen von 4,78 cm und 8,62 cm. Es rührt dies daher, daß die Bestimmung des Expansionsverhältnisses aus apparativen Gründen nicht ganz genau war. Um nämlich den Druck am Schlusse der Expansion nach dem Temperaturausgleich in der Wolkenkammer richtig messen zu können, mußte der Kolben dabei unverändert in der tiefsten Stellung verblieben sein. Infolge einer geringen Undichtigkeit des Ventils wurde aber der Kolben während der kurzen Zeit des Temperaturausgleichs etwas gehoben. Dadurch wurde das Expansionsverhältnis zu klein gemessen. Andererseits mußten die α-Strahlen, um gut ausgebildete Nebelbahnen zu ergeben, schon kurz vor Schluß der Expansion in die Nebelkammer eintreten. Es ist nicht möglich, eine direkte Korrektur für diese Fehler durchzuführen. Man kann aber ihre Größe ein für allemal ermitteln, wenn man die Reichweite der α-Strahlen des ThC' gleich dem Geigerschen Werte von 8,62 cm setzt und daraus das wirkliche Volumen am Schlusse der Expansion errechnet. Diese Korrektur ist natürlich unabhängig von der Gasfüllung und von der Größe der Expansion, wenigstens innerhalb der geringen Grenzen, die hier in Frage kommen. Wir können also mit dieser Korrektur für jeden Versuch die wahre Dichte errechnen, unter der die Strahlen in die Kammer treten und daher die wahre Reichweite sowohl für die andere α-Strahlgruppe in Luft, als auch für beide Gruppen in den anderen Gasen erhalten.

Die so korrigierten maximalen Reichweiten in den verschiedenen Gasen (bezogen auf 760 mm Druck und 15° C) sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Sie wurden erhalten aus zwei völlig getrennten Aufnahme-

Tabelle 1.

| Gas | Reichweite der α-Strahlen des | |
|---|---|---|
| | ThC | ThC' |
| Luft . . . . . . . . . . | 4,78 cm | 8,62 cm |
| Stickstoff . . . . . . . | 4,89 „ | 8,76 „ |
| Sauerstoff . . . . . . | 4,57 „ | 8,11 „ |
| Argon . . . . . . . . . | 5,11 „ | 9,03 „ |

serien, deren Werte um weniger als 1 Proz. voneinander abwichen. Der mittlere Fehler bei diesen Versuchen beträgt somit höchstens 1 Proz.

Da sich die (auf gleichem Druck und gleiche Temperatur bezogenen) Reichweiten in Gasen umgekehrt verhalten wie das mittlere Bremsvermögen dieser Gase, so erhält man aus den obigen Zahlen das Bremsvermögen der drei Gase relativ zu Luft für die beiden α-Strahlengruppen. Die Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

| Gas | Bremsvermögen relativ zu Luft für die α-Strahlen des | |
|---|---|---|
| | ThC | ThC′ |
| Luft . . . . . . | 1 | 1 |
| Stickstoff . . . . | 0,978 | 0,984 |
| Sauerstoff . . . | 1,045 | 1,063 |
| Argon . . . . . | 0,936 | 0,955 |

Die angeführten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den nach ganz anderen Methoden von R. W. Gurney [1]) erhaltenen. Daß das relative Bremsvermögen für die α-Strahlengruppe kleinerer Geschwindigkeiten durchaus etwas kleiner ist, entspricht auch dem von Gurney beobachteten Gang des Bremsvermögens mit der Geschwindigkeit.

2. Die Reichweiteschwankungen. Die vorstehend gegebenen Reichweitekurven lassen erkennen, daß die Reichweiten der einzelnen α-Strahlen eines homogenen Strahlenbündels gewisse Schwankungen aufweisen. Die Ursache dieser von vielen Beobachtern nach verschiedenen Methoden festgestellten Schwankungen ist öfter Gegenstand theoretischer Betrachtungen gewesen. Allen diesen theoretischen Überlegungen liegt der Gedanke zugrunde, daß die Schwankungen der Reichweite im wesentlichen dadurch bedingt sind, daß die Zahl der Zusammenstöße, die das α-Teilchen auf seinem Wege mit den umgebenden Molekülen erleidet, den üblichen gaskinetischen Wahrscheinlichkeitsschwankungen unterliegt. Dagegen unterscheiden sich die einzelnen Theorien in der Art der Berechnung der bei jedem Zusammenstoß von seiten des α-Teilchens abgegebenen Energie. Am besten scheint mit den bisher vorliegenden Beobachtungen die Theorie von N. Bohr [2]) übereinzustimmen.

Bohr geht von der Annahme aus, daß, wenn ein Teilchen beim Durchgang durch Materie mit einem Atom zusammentrifft, wegen der

[1]) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 340, 1925.
[2]) N. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581, 1915.

großen Masse der Atomkerne ein merkbarer Energieverlust nur bei Zusammenstößen mit den Elektronen stattfindet. Die Größe der bei jedem Zusammenstoß abgegebenen Energie wird aus rein klassischen Überlegungen abgeleitet. Bezeichnet man die Geschwindigkeit des Teilchens, die es im Augenblick des Zusammenstoßes mit dem als ruhend vorausgesetzten Elektron hat, mit $V$, Masse und Ladung des $\alpha$-Teilchens bzw. des Elektrons mit $M$, $E$, $m$ und $e$, den senkrechten Abstand des Elektrons von der Bahn des $\alpha$-Teilchens vor dem Stoß mit $p$, und betrachtet man das Elektron als frei, so ist die kinetische Energie $Q$, die dem Elektron durch Stoß übertragen wird, nach der klassischen Theorie:

$$Q = \frac{2\,E^2 \,.\, e^2}{m \,.\, V^2} \cdot \frac{1}{p^2 + a^2}, \tag{1}$$

wobei

$$a = \frac{e \,.\, E\,(M + m)}{M \,.\, m \,.\, V^2}. \tag{2}$$

Bewegt sich das Teilchen durch eine Schichtdicke $\varDelta x$ einer Substanz, die $N$ Moleküle mit je $n$ Elektronen im Einheitsvolumen enthält, so ist die Zahl der Zusammenstöße, bei denen $p$ einen Wert zwischen $p$ und $p + dp$ hat, gegeben durch:

$$d A = 2\pi N \,.\, n \,.\, \varDelta x \,.\, p \,.\, dp. \tag{3}$$

Für den Energieverlust $\varDelta T$ des $\alpha$-Teilchens beim Durchgang durch die Schicht $\varDelta x$ ergibt sich also die Gleichung:

$$\varDelta T = \frac{4\pi e^2 E^2 \,.\, N \,.\, n \,.\, \varDelta x}{m \,.\, V^2} \int \frac{p \,.\, dp}{p^2 + a^2}. \tag{4}$$

Um eine obere Grenze für den Wirkungsradius $p$ des $\alpha$-Teilchens zu gewinnen, werden wie in der klassischen Dispersionstheorie die Elektronen im Atom als quasielastisch gebunden vorausgesetzt. Sie führen bei kleinen Verschiebungen Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage aus mit einer Frequenz $\nu$, die für die einzelnen Elektronen charakteristisch ist. Bewegt sich nun ein $\alpha$-Teilchen in der Entfernung $p$ an einem Elektron vorbei und ist die Stoßdauer, d. h. die Zeit, die es brauchen würde, um die Strecke $p$ zu durchlaufen, klein gegenüber der Schwingungsdauer des Elektrons, so wird die übertragene Energie dieselbe sein, als ob das Elektron frei wäre. Ist andererseits die Schwingungsdauer des Elektrons klein gegenüber der Zeit des Zusammenstoßes, so wird sich das Elektron wie ein starr gebundenes verhalten, die übertragene Energie wird außerordentlich klein sein. Die Berücksichtigung der Bindungskräfte im Atom ist also gleichbedeutend mit der Einführung

einer oberen Grenze für $p$ in das Integral der Gleichung (4) von der Größenordnung $\frac{V}{\nu}$. Bei allen Stößen, bei denen die inneren Kräfte des Atoms einen Einfluß auf die Energieabgabe des $\alpha$-Teilchens haben, soll ferner das Elektron um eine Entfernung aus seiner Gleichgewichtslage geworfen werden, die sowohl klein ist im Vergleich mit der oberen Grenze $p_\nu$ als auch klein im Vergleich mit der maximalen Entfernung, aus der es noch in seine Gleichgewichtslage zurückkehrt. Da nun, wie Bohr zeigt, bei einem solchen Stoß die Verschiebung eines freien Elektrons von derselben Größenordnung ist wie die in Gleichung (2) angegebene Größe $a$, so kommt die erste Annahme darauf hinaus, daß $p_\nu$ groß sein soll im Vergleich mit $a$. Die zweite Annahme besagt, daß die Energie $Q$, die man erhält, wenn man in (1) für $p$ den Wert $p_\nu$ einsetzt, klein ist im Vergleich mit der Energie $W$, die man zur Ionisierung des Atoms aufwenden muß.

Unter diesen Voraussetzungen erhält Bohr für die obere Grenze von $p$ den Wert:

$$p_\nu = \frac{k\,V}{2\pi\nu},$$

wobei $k$ eine numerische Konstante vom Werte 1,123 ist. Die Ausführung der Integration von $p = 0$ bis $p = p_\nu$ ergibt nun unter Berücksichtigung, daß $a^2$ gegen $p_\nu^2$ zu vernachlässigen ist, und daß $\nu$ für die verschiedenen Elektronen des Atoms verschiedene Werte hat:

$$\varDelta T = \frac{4\pi e^2 . E^2 . N . \varDelta x}{m . V^2} \sum_1^n \log \left[\frac{k\,V^3 M m}{2\pi \nu_n E e\ (M+m)}\right]. \qquad (5)$$

Da die Formel (5) die Voraussetzung enthält, daß die Elektronen im Atom im Normalzustand in Ruhe sind, so können die oben angegebenen Berechnungen ihre Gültigkeit nur behalten, solange die Rotationsgeschwindigkeit der Elektronen klein gegenüber der Geschwindigkeit des $\alpha$-Teilchens und die Dimensionen der Bahnen klein im Vergleich mit $p_\nu$ sind. Bohr berechnet, daß für $\alpha$-Strahlen von einer Geschwindigkeit von $2 . 10^9$ cm/sec alle Bedingungen noch gut erfüllt sind, wenn die Zahl der Elektronen im Atom $< 10$ ist. Die Theorie kann also strenge Gültigkeit nur für die leichten Elemente besitzen.

Bohr selbst prüft die Formel (5) durch Vergleich mit Messungen von Marsden und Taylor über die Geschwindigkeitsänderungen der $\alpha$-Strahlen beim Durchgang durch Wasserstoff, Luft und Aluminium. Zu

diesem Zwecke führt er statt der Energie $T$ in die Formel (5) die Geschwindigkeit ein. Da $T = \frac{1}{2} M . V^2$ ist, so geht (5) über in

$$\frac{dV}{dx} = K_1 \frac{n}{V^3}\left(\log V^3 - \frac{1}{n}\sum \log \nu + K_2\right), \tag{6}$$

wobei

$$K_1 = \frac{4\pi e^2 . E^2 . N}{m . M}$$

und

$$K_2 = \log\left(\frac{k . M . m}{2\pi e . E(M+m)}\right)$$

ist. $\frac{1}{n}\sum \log \nu$ stellt dabei den Mittelwert aus der Summe der Logarithmen aller charakteristischen Frequenzen dar. Durch Integration mit Hilfe einer Mittelwertsbildung ergibt sich die Strecke $x$, bei deren Durchlaufen die Geschwindigkeit des $\alpha$-Teilchens von dem ursprünglichen Wert $V_0$ auf den Wert $V$ heruntergesetzt wird, zu:

$$x = \frac{V_0^4 - V^4}{3n . K_1} \frac{1}{z_0 - z} \int_z^{z_0} \frac{dz}{\log z}, \tag{7}$$

wobei

$$\log z = \frac{4}{3}\left(\log V^3 - \frac{1}{n}\sum \log \nu + K_2\right)$$

ist. Die Werte des Integrals müssen aus Tabellen für den Integrallogarithmus entnommen werden.

Bohr zeigt, daß sich seine Formel nicht nur für Wasserstoff, sondern auch für Luft und selbst für Aluminium sehr gut den experimentellen Befunden über die Abhängigkeit von $V$ und $x$ anpaßt. Die Größe $\frac{1}{n}\sum \log \nu$, die einzige Unbekannte in dem Ausdruck für $\log z$, erhält Bohr für Wasserstoff, indem er im Wasserstoffmolekül $n = 2$ und $\nu_1 = \nu_2 = 3{,}52 . 10^{15}$ entsprechend den aus Dispersionsmessungen erhaltenen Eigenfrequenzen setzt. Für Luft und Aluminium berechnet er diese Summe, indem er aus den Taylorschen Messungen die Strecke $x$ entnimmt, auf der die Geschwindigkeit der Strahlen auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes herabgesunken ist. Nachdem so die Brauchbarkeit der aus rein klassischen Vorstellungen gewonnenen Formel erwiesen ist, leitet Bohr mit ihrer Hilfe auch die Größe der Reichweiteschwankungen beim Durchgang durch eine Schichtdicke $\Delta x$ ab, unter der Annahme, daß die Zahl der Zusammenstöße des $\alpha$-Teilchens mit den Elektronen den üblichen gaskinetischen Schwankungen unterliegt. Die

Wahrscheinlichkeit $W(s)$, daß die Reichweite $R$ zwischen $R_0(1+s)$ und $R_0(1+s+ds)$ liegt, wobei $R_0$ die mittlere Reichweite bedeutet, ergibt sich zu

$$W(s)\,ds = \frac{1}{\varrho\sqrt{\pi}}\,e^{-\left(\frac{s}{\varrho}\right)^2}\,ds, \tag{8}$$

wobei $e$ hier die Basis des natürlichen Logarithmus bedeutet und $\varrho$ gegeben ist durch:

$$\varrho^2 = \frac{8\,\pi\,e^2 E^2 M^2}{(M+m)^2}\,N\cdot n\cdot\frac{1}{R_0^2}\int\limits_0^T\left(\frac{dT}{dx}\right)^{-3}.\,dT. \tag{9}$$

Zur Berechnung des Integrals benutzt Bohr nicht den durch Gleichung (5) gegebenen Ausdruck für $\frac{dT}{dx}$, sondern das Geigersche Gesetz $x = C.T^r$, das die Abhängigkeit der Reichweite von der kinetischen Energie der $\alpha$-Strahlen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment darstellt. Dann ist:

$$\frac{1}{\varrho^2}\,\frac{r^2}{3\,r-2} = \frac{M}{m}\left\{\log\left[\frac{k\,V^3 M\,m}{2\,\pi\,e\,E\,(M+m)}\right] - \frac{1}{n}\sum\log r\right\},$$

wobei $r = \frac{3}{2}$ zu setzen ist.

Die numerische Rechnung ergibt für Luft nach Bohr

$$\frac{1}{n}\sum\log\nu = 38{,}32.$$

Ferner ist

$$e = 4{,}77\,.\,10^{10};\quad E = 2\,e;\quad \frac{e}{m} = 5{,}31\,.\,10^{17};$$

$$\frac{E}{M} = 1{,}446\,.\,10^{14};\quad r = \frac{3}{2};$$

die Anfangsgeschwindigkeit der $\alpha$-Strahlen des ThC:

$$V = 1{,}70\,.\,10^9\ \text{cm/sec},$$

die der $\alpha$-Strahlen des ThC':

$$V = 2{,}06\,.\,10^9\ \text{cm/sec}.$$

Daraus ergibt sich für die ersteren

$$\varrho = 1{,}16\,.\,10^{-2},$$

für die letzteren

$$\varrho = 1{,}07\,.\,10^{-2}.$$

Aus diesen Zahlen sieht man, daß die Reichweiteschwankung für $\alpha$-Strahlen kleiner Anfangsgeschwindigkeit prozentual größer ist als für

$\alpha$-Strahlen großer Reichweite. Da in Gleichung (8) $s$ quadratisch eingeht, muß die durch die Gleichung dargestellte Verteilung symmetrisch in bezug auf den Mittelwert $R_0$ der Reichweite sein.

Wie Bohr erwähnt, stimmen die älteren Messungen über Reichweiteschwankungen nicht mit den Ergebnissen der Theorie überein. Insbesondere liegen Messungen von Geiger und Taylor[1]) vor, die die Reichweiteschwankung der $\alpha$-Strahlen des Poloniums und des RaC in Luft und Wasserstoff bestimmt und dabei einen Schwankungsbereich erhalten hatten, der erheblich größer ist als der nach der Theorie zu erwartende; ferner zeigte die Verteilung nicht die oben angegebene symmetrische Form. Für die $\alpha$-Strahlen des Poloniums in Luft sind die Versuche von F. Friedmann[2]) wiederholt worden. Die Verfasserin fand für die Verteilung ein Gesetz von der durch Gleichung (8) angegebenen symmetrischen Art mit einem Koeffizienten, der sogar etwas kleiner ist, als der nach der Bohrschen Theorie berechnete, aber nur für das letzte Drittel ihrer Reichweitekurve. Der bei weitem größere Teil der Reichweiteschwankung liegt unsymmetrisch nach der Seite der kleineren Geschwindigkeiten.

Die im vorigen Kapitel erwähnten Reichweitekurven können nun zur Prüfung der Theorie herangezogen werden. Die Wilsonsche Nebelmethode hat gerade bei der Untersuchung dieser Frage gegenüber der Szintillationszählungen einige wesentliche Vorteile. Man erhält auf jeder Platte die verschiedenen Reichweiten nebeneinander, und die Schwierigkeit, daß am äußersten Ende der Reichweite die $\alpha$-Teilchen auf dem Zinkblendeschirm nur sehr schwache Lichtblitze[3]) hervorrufen, die leicht zu übersehen sind, fällt hier weg, weil die Bahn der Teilchen bis zum Ende gut sichtbar ist.

Der Umstand, daß der Abfall der auf Seite 489 wiedergegebenen Reichweitekurve nahezu auf einer Geraden liegt, läßt bereits erkennen, daß die Verteilung der Reichweiteschwankung symmetrisch ist. Als Symmetrieachse ist die Parallele zur Ordinatenachse anzusehen, die durch die Mitte des linearen Abfalls geht. Der Abstand dieser Parallelen von der Ordinatenachse gibt die mittlere Reichweite $R_0$ an. Um zu sehen, ob die Schwankung der Reichweite nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz

---

[1]) H. Geiger, Proc. Roy. Soc. **83**, 505, 1910; J. Taylor, Phil. Mag. **26**, 402, 1913.

[2]) F. Friedmann, Wien. Ber. **122** [2a], 1269, 1913.

[3]) Vgl. Kara Michailova und H. Pettersson, Mitteilung aus dem Inst. f. Radiumforschung, Nr. 164, Wiener Anzeiger 1924, S. 88—89, Nr. 11.



von der Form der Gleichung (8) erfolgt, wurde die Reichweitekurve in eine Anzahl gleicher Intervalle $R_0 . ds$ geteilt und die zu jedem Intervall

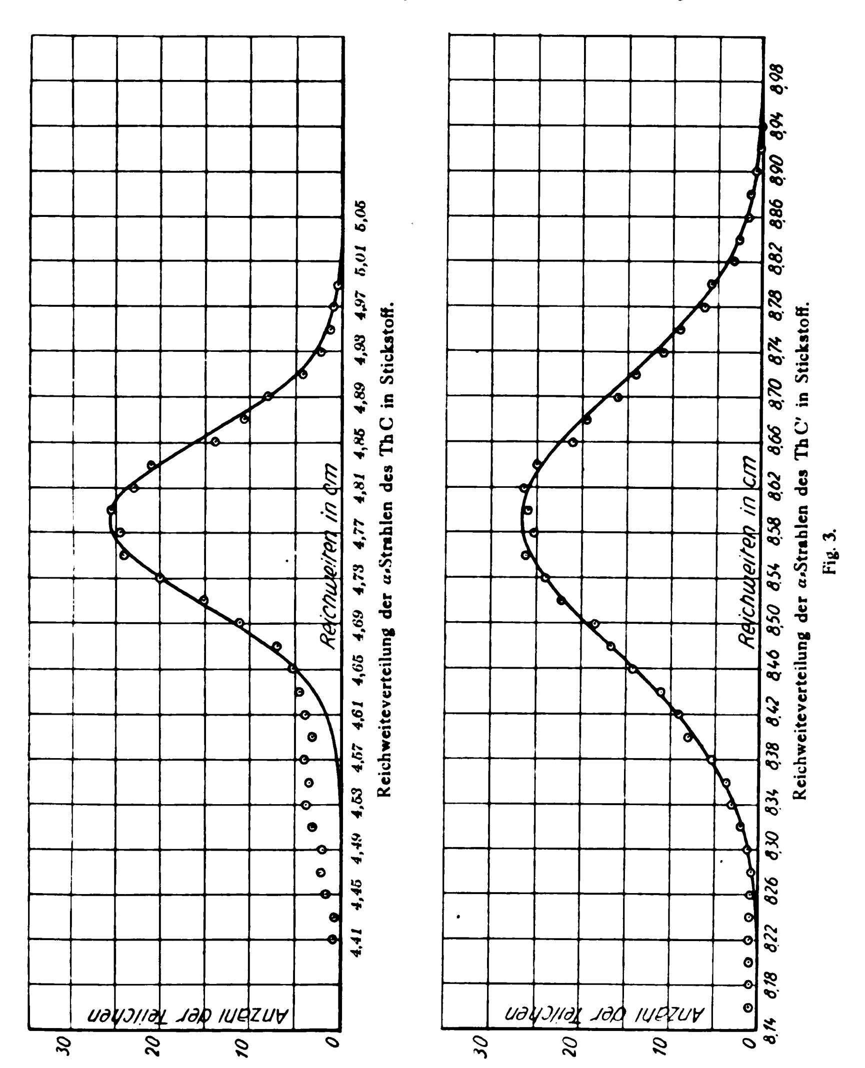


Fig. 3.

gehörige Zahl der $\alpha$-Strahlen, deren Enden in dem betreffenden Intervall liegen, bestimmt. Die in Stickstoff [1]) gefundene Verteilung ist für beide

[1]) Es sind hier die Kurven für die Reichweiteverteilung der Strahlen des ThC + C' in Stickstoff und nicht in Luft aus dem Grunde wiedergegeben, weil in Stickstoff eine größere Zahl von Bahnspuren ausgemessen werden konnte. Daher

$\alpha$-Strahlengruppen in Fig. 3 wiedergegeben. Als Abszissen sind die Reichweiten am Anfang eines jeden Intervalls, als Ordinaten die Zahl der Bahnenden innerhalb jedes Intervalls aufgetragen; die Intervallbreite beträgt 0,02 cm. Da die Intervallbreite dem Ausdruck $R_0\,ds$ entspricht, so wird bei einem Werte von 0,02 cm $ds$ von der Größenordnung von etwa 0,002, also genügend klein gegenüber $\varrho$. Die experimentell gefundenen Werte sind durch Kreuze gekennzeichnet, der geschlossene Linienzug ist aus der Formel

$$n\,W(s)\,ds = \frac{n}{\varrho\sqrt{\pi}}\,e^{-\left(\frac{s}{\varrho}\right)^2}\,ds$$

berechnet, wobei $n$ die Gesamtzahl der beobachteten Teilchen bedeutet. Die Abszisse des Maximums jeder Kurve ergibt die mittlere Reichweite $R_0$, der Koeffizient $\varrho$ errechnet sich aus derjenigen Reichweite $R_e$, bei der die Teilchenzahl gleich der maximalen geteilt durch $e$[1]) ist. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist dann $R_e = R_0(1+\varrho)$. Für die Reichweiteverteilung der $\alpha$-Strahlen des Th C + C' in Stickstoff ergeben sich die Koeffizienten zu $\varrho = 2{,}07 \cdot 10^{-2}$ und $\varrho = 1{,}92 \cdot 10^{-2}$. Die experimentell gefundenen Punkte zeigen, daß die Verteilung nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz, wie es von der Bohrschen Theorie gefordert wird, erfolgt. Die Abweichungen sind nur durch die unvermeidlichen Meßfehler bedingt.

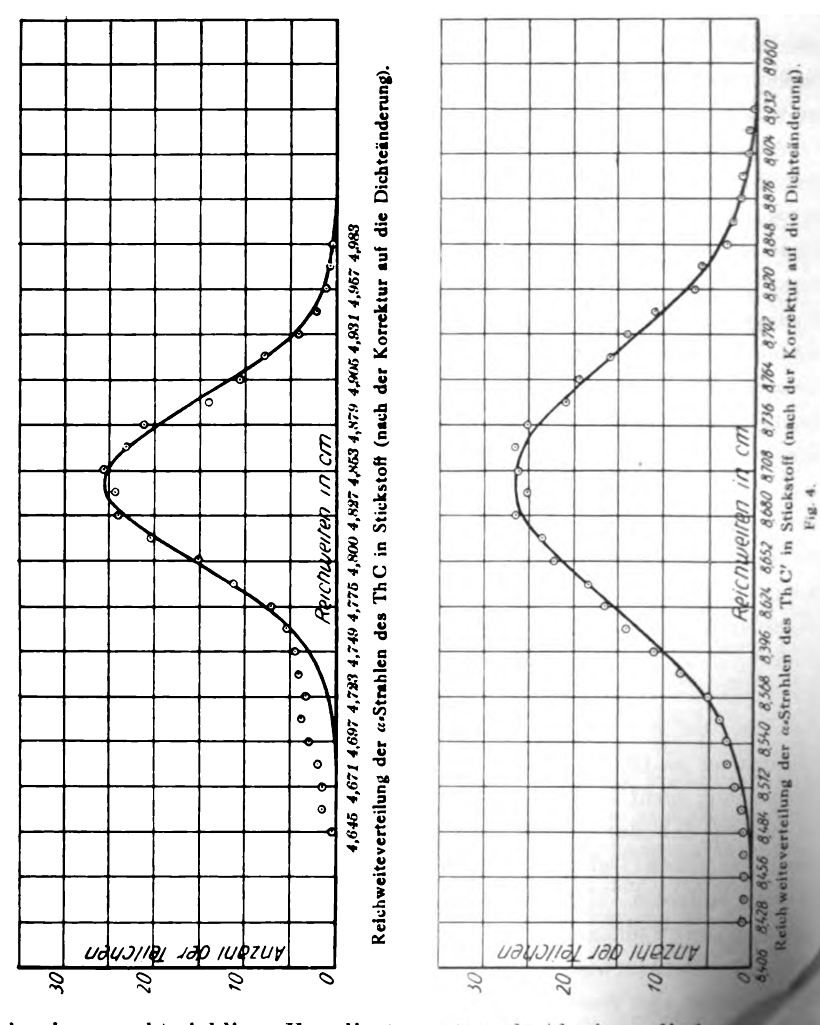
Mit abnehmender Reichweite fallen die experimentellen Kurven auf Null ab, jedoch erfolgt der Abfall besonders bei den $\alpha$-Strahlen von 4,8 cm Reichweite auf der Seite der kleineren Reichweiten nicht so schnell, wie das Wahrscheinlichkeitsgesetz es erfordert. Es sind in den Intervallen, nach der Seite der kleineren Reichweiten, in denen nach dem Wahrscheinlichkeitsgesetz keine Bahnenden mehr vorhanden sein dürften, noch immer einzelne Enden von Bahnspuren gezählt worden. Diese Erscheinung ist an allen aufgenommenen Verteilungskurven beobachtet worden. Sie ist darauf zurückzuführen, daß das Präparat nicht in unendlich dünner Schicht vorlag, wie bereits im vorigen Kapitel ausführlich auseinandergesetzt wurde.

treten die charakteristischen Eigenschaften beider Kurven deutlicher hervor als bei denen in Luft. Die Koeffizienten werden hier mit den theoretischen Werten in Luft verglichen. Eine Überschlagsrechnung zeigt aber, daß die Werte für $\varrho$ in den beiden Gasen nach der Theorie nur sehr wenig voneinander abweichen. Die experimentell gefundenen Werte stimmen ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen überein, wie aus Tabelle 3 und 4 zu ersehen ist.

[1]) $e$ = Basis des natürlichen Logarithmus.

Die Koeffizienten $\rho$, die sich aus den experimentellen Kurven ergaben, weichen recht erheblich von den nach der Bohrschen Theorie errechneten Werten ab: Der Grund hierfür ist folgender: Wegen der endlichen Spaltbreite bleibt die Dichte des Gases in der Wolkenkammer während des Eintritts der Strahlen nicht völlig konstant. Es überlagert sich über die natürliche Reichweiteschwankung eine zweite, die durch die Änderung der Gasdichte bedingt ist. Die maximale Dichteänderung errechnet sich aus der Spaltweite und der Größe der Expansion. Sie beträgt unter den Verhältnissen, unter denen die Aufnahmen in Stickstoff gemacht worden sind, 2,9 Proz. Da die Reichweite umgekehrt proportional der Dichte ist, werden die zuerst in die Kammer tretenden Teilchen durch diesen Effekt eine Bahnverkürzung erleiden. Es ist nicht leicht möglich, eine streng gültige Korrektur für diesen Fehler durchzuführen. Um zu einer Abschätzung des Fehlers zu gelangen, sei angenommen, daß die Teilchen mit der größten Reichweite unter dem kleinsten, die Teilchen mit der kleinsten Reichweite unter dem größten Druck durch die Kammer hindurchgegangen sind, und daß innerhalb dieser Grenzen die Druckänderung sich linear auf das Reichweiteintervall verteilt. Für die Berechtigung dieser Annahmen sprechen einige experimentelle Beobachtungen. Erstens wurde der Schwankungsbereich der Reichweite wirklich größer, wenn die maximale Druckänderung, d. h. das Expansionsverhältnis größer wurde, und zweitens kann man erkennen, wenn man die verschiedenen Bahnspuren unter einem Mikroskop in etwa 20facher Vergrößerung betrachtet, daß die kürzesten Bahnspuren, also gerade die, die zu Anfang der Expansion entstanden sein sollen, aus zwei feinen parallelen Linien bestehen, die so dicht zusammenliegen, daß sie mit bloßem Auge nicht voneinander zu trennen sind. Bei den längsten Bahnspuren wurde diese Erscheinung nicht beobachtet. Die Erklärung dafür ist in dem Umstand zu suchen, daß der Wasserdampf noch nicht genügend übersättigt ist, wenn die ersten Teilchen über den Bleischirm hinweg in die Wolkenkammer eintreten. Das starke elektrische Feld zwischen den Gelatineschichten der Wolkenkammer bewirkt nun, daß die von diesen Strahlen erzeugten Ionen etwas auseinandergezogen werden, bevor an ihnen die Kondensation des Wasserdampfes eintritt. Daß nur die kürzeren Bahnen diesen Diffusionseffekt aufweisen, spricht also dafür, daß die zugehörigen $\alpha$-Teilchen tatsächlich früher, also bei größerem Druck in die Kammer gelangen, als die Teilchen, denen die längsten Reichweiten entsprechen. Die auf diesen Druckeinfluß korrigierte Reichweiteschwankung wird daher in erster Annäherung den wirklichen Schwankungsbereich darstellen. Sollen

nun die verschiedenen Reichweiten auf denselben Druck in der Wolkenkammer umgerechnet werden, so müssen wir die größte Reichweite ungeändert lassen, alle anderen Werte aber entsprechend vergrößern. Dadurch wird natürlich auch die mittlere Reichweite etwas größer. Trägt man




Reichweiteverteilung der α-Strahlen des ThC in Stickstoff (nach der Korrektur auf die Dichteänderung).

Reichweiteverteilung der α-Strahlen des ThC' in Stickstoff (nach der Korrektur auf die Dichteänderung).

Fig. 4.

in einem rechtwinkligen Koordinatensystem als Abszissen die k[illegible] Reichweiten, als Ordinaten die Teilchenzahl in den (durch di[illegible] verkleinerten) Intervallen auf, so erhält man zwei Kurven, die [illegible] gestellt sind. Wieder sind die experimentellen Punkte durch [illegible] zeichnet, während der geschlossene Linienzug wie oben [illegible]

scheinlichkeitsgesetz berechnet wurde, mit experimentell sich ergebenden Koeffizienten $\varrho = 1{,}35 \cdot 10^{-2}$ für die $\alpha$-Strahlung des ThC, und $\varrho = 1{,}22 \cdot 10^{-2}$ für die Strahlen des ThC'. Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen Punkten und dem genauen Wahrscheinlichkeitsgesetz ist sehr gut. Die Koeffizienten sind zwar noch immer um 16,5 Proz. bzw. 14 Proz. größer als die aus der Bohrschen Theorie errechneten, es soll aber weiter unten gezeigt werden, daß diese Abweichung schon durch die Meßfehler bedingt ist.

In Luft und Sauerstoff ist in derselben Art die Reichweiteschwankung der $\alpha$-Strahlen des ThC + C' bestimmt worden. Auch hier ergibt sich, daß die Verteilung der Reichweite innerhalb der Meßgenauigkeit nach einem Wahrscheinlichkeitsgesetz erfolgt. Der Anfang jeder Kurve zeigt wieder die oben beschriebene Unregelmäßigkeit. Die Koeffizienten $\varrho$ weichen nur wenig von den Werten in Stickstoff ab. Führt man für diese Gase die erwähnte Korrektur auf die Dichteänderung durch — die für jedes Gas natürlich etwas anders ist, da das notwendige Expansionsverhältnis sich mit dem Gas ändert —, so erhält man für die Koeffizienten die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte.

Tabelle 3.

| Gas | Koeffizienten $\varrho$ für die Teilchen des | |
|---|---|---|
| | ThC | ThC' |
| Luft . . . . . . . | $1{,}37 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}23 \cdot 10^{-2}$ |
| Stickstoff . . . . . | $1{,}35 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}22 \cdot 10^{-2}$ |
| Sauerstoff . . . . | $1{,}46 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}30 \cdot 10^{-2}$ |
| Argon[1] . . . . . | $1{,}29 \cdot 10^{-2}$ | $1{,}21 \cdot 10^{-2}$ |

Die Koeffizienten sind alle etwas größer als die aus der Bohrschen Theorie für Luft errechneten Werte, doch liegt die Abweichung innerhalb der Fehlergrenze. Die Größe $\varrho$ wird ja, wie oben angegeben, aus den experimentellen Kurven mittels der Gleichung $R_e = R_0(1 + \varrho)$ bestimmt. Der Unterschied zwischen dem aus unseren Kurven erhaltenen Wert für $\varrho$ und dem nach der Bohrschen Theorie berechneten ergibt eine Abweichung in den Werten von $R_e$ von 0,13 mm, die Meßgenauigkeit für die Reichweiten betrug aber nur 0,2 mm. Ob die Unterschiede der $\varrho$-Werte für die zwei Geschwindigkeitsgruppen, die immer im gleichen Sinne auftreten, eine Folge der von der Theorie geforderten Abhängigkeit der Reichweiteschwankung von der Anfangsgeschwindigkeit der $\alpha$-Strahlen

[1]) Siehe weiter unten.

sind, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, da sie auch innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Die Bohrsche Theorie kann ihren Voraussetzungen nach nur für leichte Elemente strenge Gültigkeit beanspruchen. Es war aber ganz interessant, ihre Brauchbarkeit auch für schwerere Elemente zu prüfen, um so mehr, als Bohr selbst schon gezeigt hatte, daß die Theorie die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von dem zurückgelegten Wege der $\alpha$-Teilchen in Aluminium noch in recht guter Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden darstellt. Daher wurde auch in Argon die Reichweiteschwankung für die beiden $\alpha$-Strahlengruppen in der angegebenen Art bestimmt. Die experimentellen Werte zeigen wieder, daß die Verteilung gut durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz dargestellt wird mit den Koeffizienten $\varrho = 1{,}78 \cdot 10^{-2}$ und $\varrho = 1{,}66 \cdot 10^{-2}$. Führt man noch die Korrektur auf die Dichteänderung durch, so ergeben sich für die Verteilung zwei Wahrscheinlichkeitsgesetze mit den Koeffizienten $\varrho = 1{,}29 \cdot 10^{-2}$ und $\varrho = 1{,}21 \cdot 10^{-2}$. Zur theoretischen Berechnung von $\varrho$ ist die Kenntnis des Gliedes

$$\frac{1}{n} \sum \log \nu$$

notwendig. Der Wert dieser Summe läßt sich in derselben Weise berechnen, wie Bohr die entsprechenden Werte für Luft und Aluminium bestimmte. Dazu muß nur der Weg $x_1$ bekannt sein, auf dem die Geschwindigkeit des $\alpha$-Teilchens auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes herabgesunken ist. Für die $\alpha$-Strahlen des RaC in Luft ist diese Strecke von Taylor genau bestimmt worden, sie beträgt 5,95 cm. Die entsprechende Weglänge in Argon kann berechnet werden, wenn das mittlere Bremsvermögen des Argons, bezogen auf Luft, bekannt ist. Dieses ist in dieser Arbeit bestimmt und in Tabelle 2 angegeben worden. Es ergibt sich für das in Betracht kommende Geschwindigkeitsgebiet zu 0,941, die Strecke $x_1$ in Argon beträgt daher 6,323 cm. Die Kernladungszahl des Argons beträgt $n = 18$. Aus diesen Werten ergibt sich aus Formel (5)

$$\frac{1}{n} \sum \log \nu = 39{,}12.$$

Aus Formel (8) errechnet sich dann für die $\alpha$-Strahlen des ThC $\varrho = 1{,}30 \cdot 10^{-2}$, für die $\alpha$-Strahlen des ThC′ $\varrho = 1{,}19 \cdot 10^{-2}$. Diese Koeffizienten stimmen mit den wirklich gemessenen sogar besser überein, als nach dem Gültigkeitsbereich der Theorie erwartet werden kann, da

ja beim Argon die Geschwindigkeit der K-Elektronen schon größer ist als die der stoßenden α-Teilchen. Allerdings hat die Mehrzahl der Elektronen des Argonatoms kleinere Geschwindigkeiten.

In neuerer Zeit hat Irene Curie[1]) gleichfalls nach der Wilsonmethode die Verteilung der Reichweiten von Polonium in Luft, Sauerstoff und Stickstoff untersucht. Sie findet in allen Fällen ein angenähertes Wahrscheinlichkeitsgesetz, aber die Unsymmetrie nach der Seite der kürzeren Reichweite ist recht erheblich und die erhaltenen $\varrho$-Werte weichen von den nach der Bohrschen Theorie berechneten bis zu 60 Proz. ab. Bei der Diskussion der möglichen Fehlerquellen meint I. Curie, daß eine Änderung des Druckes während des Eintritts der Strahlen keinen merklichen Fehler bedingen könne und daß die Abweichungen in primären Ursachen zu suchen seien. Sie berechnet diese Druckänderung aber merkwürdigerweise aus der Dicke der Strahlungsquelle und der Gesamthöhe der Ionisierungskammer, während doch offenbar nur das Verhältnis der Dicke der Strahlungsquelle bzw. der Spaltbreite zu dem Wege, den der Kolben während der Expansion zurücklegt, maßgebend sein kann. Es wird daher bei konstanter Spaltbreite das Expansionsverhältnis eine ausschlaggebende Rolle spielen, und dieser Umstand könnte vielleicht auch erklären, warum I. Curie in Luft für $\varrho$ den Wert $1{,}65 \,.\, 10^{-2}$ und in Stickstoff und Sauerstoff die Werte $2{,}08$ bzw. $2{,}04 \,.\, 10^{-2}$ findet.

Die vorstehend beschriebenen experimentellen Resultate zeigen mit der Bohrschen Theorie eine so gute Übereinstimmung, wie sie bei der hier erreichten Meßgenauigkeit überhaupt möglich ist. Dieses Ergebnis ist darum von Interesse, weil die Grundlagen der Bohrschen Berechnungen rein klassisch sind und besonders die Annahme enthalten, daß die α-Strahlen beim Zusammenstoß mit Atomen kleinere Energiebeträge abgeben können, als dem Übergang zwischen stationären Zuständen des Atoms entspricht, wobei der Anteil dieser Art von Stößen sehr beträchtlich (Größenordnung $\frac{1}{2}$) ist. Alle Versuche auf quantentheoretischer Grundlage[2]), die Bremsung der α-Strahlen beim Durchgang durch Materie zu berechnen, haben nicht zur Übereinstimmung mit den experimentellen Daten geführt. Wie Bohr[3]) in einer neueren Arbeit betont, ist diese Tatsache, daß die beobachteten Bremswirkungen der Atome so befriedigend durch die klassische Berechnung dargestellt werden, ebenso-

[1]) I. Curie, Thèse, Paris 1925.
[2]) A. Henderson, Phil. Mag. **44**, 680, 1922.
[3]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **34**, 142, 1925.

wenig mit den Forderungen stationärer Zustände im Atom zu vereinen, wie die optischen Erscheinungen, die eine wellentheoretische Beschreibung erfordern[1]).

3. $\alpha$-Strahlen extremer Reichweite. Im Jahre 1916 hatten Rutherford und Wood[2]) bei Verwendung sehr starker ThC-Präparate eine geringe Zahl von Teilchen beobachtet, die eine Reichweite von 11,3 cm besaßen, und zwar fanden sie auf $10^6$ $\alpha$-Strahlen des ThC + C′ 100 Strahlen längerer Reichweite. Messungen ihrer Ablenkung im Magnetfeld[3]) ergaben, daß es ebenfalls $\alpha$-Teilchen waren. In neuerer Zeit haben Bates und Rogers[4]) die weitreichenden Teilchen des ThC noch einmal näher untersucht. Sie bestätigten die Beobachtungen von Rutherford und Wood, wobei sie als genaueren Wert 11,5 cm angaben, fanden aber außerdem noch zwei weitere Gruppen von $\alpha$-Strahlen von 15 cm und 18,4 cm Reichweite. Sie bezogen die Anzahl der weitreichenden Teilchen nur auf die $\alpha$-Strahlen des ThC′ und gaben an: auf $10^6$ Teilchen von 8,6 cm Reichweite kommen 220 von 11,5 cm, 47 von 15,0 cm, 55 von 18,4 cm und 77 Teilchen noch größerer Reichweite, die sie als Wasserstoffteilchen deuteten. Sie fanden also insgesamt 179 Strahlen, deren Reichweite 11,5 cm übersteigt, eine Anzahl, die von derselben Größenordnung ist wie die der 11,5 cm Teilchen selbst. K. Philipp[5]), der diese Versuche wiederholte, konnte jedoch diese Beobachtungen nicht bestätigen. Er fand auf 100 Teilchen von 11,5 cm Reichweite nur wenige, die länger waren. Zu demselben negativen Resultat gelangte auch N. Yamada[6]), der ebenfalls nach der Szintillationsmethode arbeitete und gleichfalls nur Teilchen von 11,5 cm Reichweite nachweisen konnte. Es lagen also hier einander widersprechende Resultate vor, und es schien nicht unwichtig, diese Frage nach einer möglichst objektiven Methode, wie es die Wilsonsche Nebelmethode ist,

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Nach den Vorstellungen der neuen Quantenmechanik ist diese Übereinstimmung sehr wohl verständlich, worauf uns Herr Heisenberg freundlicherweise aufmerksam gemacht hat. Man muß nämlich annehmen, daß ein $\alpha$-Teilchen beim Zusammentreffen mit Atomen häufig gar keine Energie überträgt und da sowohl die theoretische Berechnung als auch die Messung nicht den einzelnen Stoßprozeß, sondern nur die Mittelung über sehr viele Stöße zu erfassen vermag, so müssen im Durchschnitt auf einzelne Atome zu kleine Energiebeträge entfallen.

[2]) E. Rutherford und A. B. Wood, Phil. Mag. (6) **31**, 379, 1916.

[3]) E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **41**, 570, 1921 und A. B. Wood, ebenda, S. 575.

[4]) L. F. Bates und J. S. Rogers, Proc. Roy. Soc. (A) **105**, 97, 1924.

[5]) K. Philipp, Naturwissensch. **12**, 511, 1924.

[6]) N. Yamada, C. R.

nachzuprüfen. Die diesbezüglichen Versuche sind im folgenden näher beschrieben. Da auf $10^4$ $\alpha$-Strahlen des ThC nur 1 bis 2 von 11,5 cm Länge entfallen, war es nötig, sehr starke Präparate zu benutzen, um für jede Aufnahme eine endliche Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines $\alpha$-Teilchens von 11,5 cm Reichweite zu erzielen. Deshalb wurde auch der Spalt auf 1 mm verbreitert. Da K. Philipp in der schon erwähnten Untersuchung gezeigt hatte, daß die Teilchen, deren Reichweite 11,5 cm beträgt, vom ThC ausgesendet werden, wurden bei diesen Versuchen ThB + C-Präparate verwendet, deren Herstellung erheblich einfacher und deren Halbwertszeit so groß ist, daß die Zahl der ausgesendeten Teilchen sich während der Dauer einer Versuchsreihe nicht wesentlich ändert.

Die Stärke des Präparates war im allgemeinen so gewählt, daß seine $\gamma$-Strahlung gleich der von 1 bis 2 mg Radiumelement war. Dabei kamen bei jeder Expansion im Durchschnitt 3000 bis 6000 Strahlen in die Kammer. Aus weiter unten angegebenen Gründen wurden auch hier wieder verschiedene Füllgase in der Nebelkammer verwendet. Hierbei ergaben sich in Argon und Stickstoff sekundäre Effekte, die sehr störend wirkten. Es zeigten sich nämlich in der Nähe des Spaltes dichte, allgemeine Nebel, in denen man die Bahnen der Teilchen nicht mehr erkennen konnte. Je länger man zwischen zwei Expansionen wartete, um so mehr schob sich der Nebel vom Spalt aus vor in die Kammer. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt wohl darin, daß Argon und Stickstoff gar keine bzw. eine sehr kleine Elektronenaffinität haben, und daß infolgedessen durch die starke Ionisation in der Nähe des Präparates und die angelegte hohe Spannung eine Stoßionisation eingeleitet wird, die die allgemeinen Nebel bedingt.

Es machte einige Schwierigkeiten, besonders in Argon, die dadurch bedingte Störung auf einen so kleinen Betrag zu beschränken, daß man die Bahnen der Teilchen gut verfolgen konnte. Eine Verminderung der Spannung bis auf einen Betrag, bei dem Stoßionisation nicht mehr auftritt, war nicht möglich. Daher mußte das Präparat schwächer gewählt und das Feld auf eine möglichst kurze Strecke konzentriert werden. In Argon, wo selbst das nicht ausreichte, wurde die spezielle Anordnung in der Nähe des Spaltes etwas geändert. Fig. 5 stellt eine schematische Skizze der modifizierten Anordnung von oben gesehen dar. $H$ ist der Messingspalt, $I$ der auf dem Kolben befestigte Bleischirm und $L$ ist ein Messingschirm von 1,5 cm Höhe, der an der oberen Verschlußplatte der Wolkenkammer befestigt ist. Der Abstand zwischen $H$ und $I$ und zwischen $I$ und $L$ beträgt je 5 mm. Der Spalt $H$ und der Schirm $L$ sind mit der oberen

Gelatineschicht leitend verbunden, also negativ aufgeladen, der Bleischirm $I$ ist mit der unteren Schicht verbunden, also positiv aufgeladen. Die Elektronen kommen auf diese Weise erst in ein beschleunigendes Feld und treten dann in ein verzögerndes von derselben Stärke. Dadurch wird erreicht, daß Stoßionisationen im wesentlichen nur in dem kleinen Raume zwischen $H$ und $L$ eintritt.

Schon die ersten Aufnahmen in Luft mit einer Wolkenkammer von 12,6 cm Durchmesser hatten die Existenz der von Rutherford und Wood gefundenen Teilchen von 11,5 cm Reichweite gezeigt. Außerdem fanden sich einzelne Bahnspuren von etwa 9,3 cm Länge und einige von einem Durchdringungsbereich größer als 12 cm [1]). Jedoch mußten bei diesen Aufnahmen die Strahlen durch vor die Quelle geschaltete Glimmerfolien in ihrer Reichweite verkürzt werden, um die Enden der Bahnen in die Kammer zu bekommen. Hierbei konnte stets der Einwand erhoben werden, daß die Teilchen ganz oder teilweise im Glimmer ausgelöst werden können. Es wurde daher die schon beschriebene Apparatur mit einer Wolkenkammer von 21 cm Durchmesser konstruiert, in der die Teilchen extremer Reichweite ohne Verwendung von Folien untersucht werden konnten.

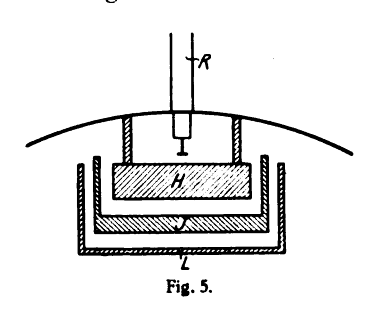
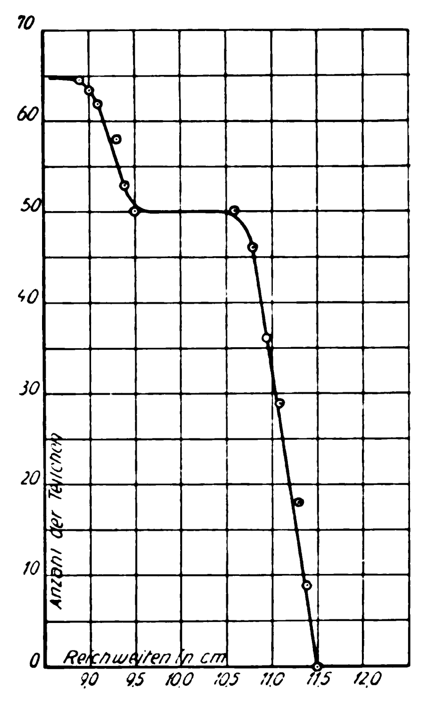


Fig. 5.

Die ersten Versuche ergaben jedoch ein sehr unbefriedigendes Resultat. Die Ausmessung der großen Reichweiten ergab ein Streugebiet, das von 9,0 bis 11,6 cm reichte, was daher rührte, daß sich auf dem Präparat etwas Wasserdampf niedergeschlagen hatte, der dort einen schon mit bloßem Auge sichtbaren Tropfen bildete. Die Teilchen mußten also auf ihrem Wege durch eine Wasserhaut, in der sie einen Geschwindigkeitsverlust erleiden. Da die Dicke der Wasserschicht auf der Oberfläche des Drahtes naturgemäß nicht gleichmäßig ist, werden die verschiedenen Strahlen verschieden stark gebremst. Wurde das Präparat erwärmt, bis der Tropfen verdampft war, so verschwand die Unregelmäßigkeit. Der Spalt und der Strahler ist mit der oberen Gelatineschicht leitend verbunden. Es fragte sich daher zunächst, ob die Richtung des Feldes einen Einfluß auf die Kondensation hat. In Luft, Sauerstoff und

[1]) Siehe vorläufige Mitteilung von L. Meitner und K. Freitag, Naturwissensch. **12**, 634, 1924.

Kohlensäure konnte ein solcher nicht festgestellt werden. In diesen Gasen erfolgte eine sichtbare Tropfenbildung erst nach mehreren Stunden. In Argon und Stickstoff dagegen wurde die Kondensation sehr beschleunigt, wenn das Präparat positiv aufgeladen war. In diesen Gasen werden wahrscheinlich freie Elektronen vom Wasserdampf zur Bildung negativer Ionen eingefangen, die dann an die positive Elektrode gezogen werden und sich dort niederschlagen. In Argon war bei dieser Anordnung schon nach einer Stunde ein deutlicher Tropfen auf dem Präparat sichtbar. Es wurde daher die obere Gelatine stets negativ aufgeladen. Außerdem wurde das Präparat in Abständen von 20 bis 30 Minuten so stark erwärmt, bis das Wasser, das sich eventuell niedergeschlagen hatte, verdampft war.




Reichweitekurve der α-Strahlen extremer Reichweite in Luft.
Fig. 6.

In Nr. 1 und 2 der Tafel 2 sind zwei stereoskopische Aufnahmen wiedergegeben, die unter diesen Bedingungen mit Luft als Gasfüllung gewonnen wurden. Man erkennt auf beiden Bildern sehr schön die Reichweiten, die den beiden α-Strahlengruppen von ThC + C' entsprechen. Auf der Aufnahme Nr. 1 ist ein Strahl von 11,5 cm Reichweite, auf Nr. 2 einer von 9,5 cm Reichweite sichtbar. Die Bahnspuren der weitreichenden Teilchen sind beide gleich dick, auch unterscheiden sie sich in nichts von denen der normalen Strahlen des ThC. Von den 11,5 cm-Teilchen hat Rutherford bereits nachgewiesen, daß es schnell bewegte Heliumkerne sind; die Teilchen von 9,5 cm Reichweite müssen also ebenfalls α-Strahlen sein.

Eine aus solchen Aufnahmen in Luft abgeleitete Reichweitekurve der Teilchen von Reichweiten länger als 8,6 cm zeigt Fig. 6. Als Abszissen sind die gemessenen Bahnlängen $R$, als Ordinaten die Zahl der Teilchen, deren Reichweiten gleich und größer als $R$ sind, aufgetragen.

Die Kurve zeigt deutlich, daß zwei verschiedene Reichweiten vorhanden sind, eine von 9,5 cm und eine von 11,5 cm. Zwischen den beiden Reichweiten befindet sich eine Strecke von 1 cm, auf der die Teilchenzahl konstant ist. Die Kurven selbst können nicht als exakte Reichweitekurven angesehen werden. Denn erstens ist die Teilchenzahl zu gering und zweitens mußte die Breite des Spaltes möglichst groß gemacht werden, um eine genügende Anzahl von Strahlen in die Kammer zu lassen. Dadurch wurden aber auch die Dichteschwankungen größer. Sie betrugen bei dieser Anordnung etwa 6 Proz. Bei den Reichweitekurven der $\alpha$-Strahlen des Th C in Luft wurde eine normale Streuung von 3,6 mm beobachtet. Nimmt man in erster Annäherung an, daß die Streuung proportional der Reichweite ist, so würde sich für die Teilchen von 11,5 cm Reichweite eine Streuung von 4,8 mm ergeben. Bedenkt man ferner, daß die Schwankung der Dichte 3,3 Proz. größer ist als bei den Reichweitekurven der $\alpha$-Strahlen des Th C, so können die kürzesten Teilchen um weitere 3,7 mm verkürzt werden. Der Abfall der Reichweitekurve müßte danach bei (11,5 — 0,48 — 0,37) cm = 10,65 cm beginnen. Das stimmt mit der experimentellen Kurve sehr gut überein. Es beweist, daß der Abfall der Kurve bei 9,5 cm nicht etwa durch Schwankungen in der Reichweite der 11,5 cm-Strahlen vorgetäuscht sein kann, sondern daß hier wirklich eine neue Gruppe von $\alpha$-Strahlen vorliegt.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der weitreichenden Teilchen zu denen des Th C′ konnte die Anzahl der normalen $\alpha$-Strahlbahnen auf den Aufnahmen nicht direkt ausgezählt werden, da das Bündel sehr dicht ist und gar nicht alle eintretenden Strahlen ihre Bahnen ausbilden können. Daher wurde gewartet, bis das Präparat so weit abgefallen war, daß bei jeder Expansion nur noch wenige Bahnen vorhanden waren, die mit Sicherheit gezählt werden konnten. Das Präparat wurde dabei in der gleichen Stellung gelassen und vor den Eichaufnahmen stark erwärmt, bis das niedergeschlagene Wasser verdampft war. Um ganz sicher zu sein, daß diese Methode einwandfrei ist, wurde eine direkte Abfallkurve des Th B + C aufgenommen. Auf 22 Aufnahmen wurden im ganzen 1651 Strahlen gezählt, also auf jeder im Durchschnitt 75,1. Nach 18,6 Stunden wurden auf 48 Aufnahmen noch 1084 Bahnspuren gezählt, also im Mittel 22,6 auf jeder Platte. Es ergibt sich aus den beiden Zahlenwerten eine Halbwertszeit von 10,7 Stunden, in guter Übereinstimmung mit dem bekannten Werte von 10,6 Stunden. Man konnte daher durch Auszählen der 8,6 cm Teilchen nach einigen Tagen bestimmen, wieviel zur Zeit der eigentlichen Aufnahmen durch den Spalt in die

Kammer gelangten. Andererseits wurde vor jedem Versuch die Stärke des Präparats durch $\gamma$-Strahlenmessungen festgestellt, bezogen auf ein geeichtes Radiumpräparat. Nimmt man in erster Annäherung an, daß bei gleicher $\gamma$-Strahlung auch die ausgesendete Zahl der $\alpha$-Strahlen dieselbe ist, so kennt man die von dem verwendeten ThB + C-Präparat pro/sec emittierte Gesamtzahl der $\alpha$-Strahlen. Aus der wirklich in die Kammer gelangenden Anzahl und aus den geometrischen Dimensionen (Abstand des Präparats vom Spalt und Spaltbreite) läßt sich daher die Zeit berechnen, während der die Strahlen in die Kammer eintreten. Sie beträgt bei den Aufnahmen in Luft $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ Sek., in Argon aber $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ Sek. Sie ist abhängig von der Größe der Expansion in dem Sinne, daß sie für ein größeres Expansionsverhältnis kleiner wird. Während einer Versuchsreihe mußte dieses daher konstant gehalten und die Eichaufnahmen mußten unter den gleichen Bedingungen gemacht werden wie die Hauptserie.

In Luft wurde eine Aufnahmeserie ausgeführt mit 227 Aufnahmen. Das Verhältnis der Teilchen von 9,5 cm Reichweite zu denen von 11,5 cm ergab sich zu 1 : 3,57.

Die Aufnahmen wurden in einer Zeit von 1,06 Stunden gemacht In diesem Intervall fällt das Präparat um 7 Proz. ab. Man begeht also einen zu großen Fehler, wenn man die Zeit für den Anfang oder Schluß der Serie als Nullpunkt setzt, von dem aus gerechnet wird bis zu dem Zeitpunkt, bei dem die Eichaufnahmen gemacht werden. Da die Zeit zwischen zwei Aufnahmen fast immer gleich war, wurde als Nullpunkt der Augenblick gewählt, bei der die Hälfte der Photographien gemacht war.

Aus den erwähnten Aufnahmen ergaben sich so auf $10^6$ normale $\alpha$-Strahlen des ThC'

| | |
|---|---|
| von 9,5 cm Reichweite . . . . . . . . . . | 61,1 Teilchen |
| von 11,5 cm „ . . . . . . . . . . | 213,3 „ |
| von Reichweiten länger als 12 cm . . . . . | 64,0 „ |

Bei der stereoskopischen Betrachtung der Bilder konnte man deutlich erkennen, daß diese weitreichenden Bahnen dieselbe Richtung vom Präparat haben wie die normalen $\alpha$-Strahlbahnen des ThC. Um nun zu zeigen, daß sie nicht etwa sekundär im umgebenden Gas ausgelöst seien, wurde ihre Abhängigkeit von der Gasfüllung untersucht. Hierzu wurde Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Argon benutzt. Die Gase wurden denselben Stahlflaschen entnommen, die für die Reichweitemessungen verwendet worden waren.

Auf Tafel 3 und 4 sind je zwei dieser stereoskopischen Aufnahmen wiedergegeben.

Tafel 3 Nr. 1 wurde in Argon gewonnen. Neben den $\alpha$-Strahlbahnen des Th C + C′ ist die Bahnspur eines Teilchens von 11,5 cm Reichweite sichtbar.

Nr. 2 ist die Reproduktion einer Aufnahme in Stickstoff. Auf der linken Hälfte des Bildes ist die Bahn eines Teilchens von 9,5 cm Reichweite sichtbar. Die rechte Hälfte des Spaltes war bei dieser Serie aus weiter unten angegebenen Gründen mit einer Paraffinfolie von 50 $\mu$ Dicke bedeckt. Die Strahlen, die auf ihrem Wege durch die Folie müssen, erleiden in ihr einen großen Geschwindigkeitsverlust. Ihre Reichweite wird daher stark verkürzt. Die Bahnspuren, die auf der rechten Hälfte des Bildes noch sichtbar sind, sind die Enden der Teilchen von 8,6 cm Reichweite. Daß sie so ungleicher Länge sind, rührt daher, daß die benutzte Paraffinfolie nicht ganz gleichmäßig dick war.

Tafel 4 Nr. 1. Diese Aufnahme wurde mit der gleichen experimentellen Anordnung gewonnen wie Nr. 2 der Tafel 3. Als Gasfüllung der Wolkenkammer wurde Kohlensäure verwendet. Man sieht auf der linken, freien Spalthälfte drei Bahnspuren, die zur Gruppe der $\alpha$-Strahlen von 11,5 cm Reichweite gehören.

Nr. 2 ist die Reproduktion einer Aufnahme, die in Stickstoff gewonnen wurde. Bei dieser Serie war die linke Hälfte des Spaltes mit einer Glimmerfolie von etwa 15 $\mu$ Dicke bedeckt. Auch hier sind die Bahnspuren der Teilchen, die auf ihrem Wege durch die Folie mußten, stark verkürzt. Das dichte Bündel auf der linken Hälfte des Bildes stellt also die normalen $\alpha$-Strahlbahnen des Th C′ dar. Neben diesen sind die Bahnspuren von drei weitreichenden Teilchen sichtbar, zwei die zur Gruppe der 11,5 cm Teilchen gehören und eine von 9,5 cm Reichweite. Die benutzte Folie war hier gleichmäßig dick. Daß die Bahnspuren am linken Rande der Folie dennoch kürzer erscheinen als am rechten, rührt daher, daß die Teilchen mit wachsendem Einfallswinkel größere Schichtdicken der Glimmerfolie durchlaufen müssen. Dieser Umstand ist bei der Ausmessung der Reichweite natürlich berücksichtigt worden.

In Fig. 7 sind die auf Grund zahlreicher Aufnahmen gewonnenen Reichweitekurven wiedergegeben. Wieder sind als Abszissen die Reichweiten $R$, als Ordinaten die Anzahl der Teilchen, die eine Strecke gleich und länger als $R$ durchlaufen haben, aufgetragen. Die Ausmessung erfolgte hier so, daß die Länge der $\alpha$-Strahlbahnen des Th C′ gleich der

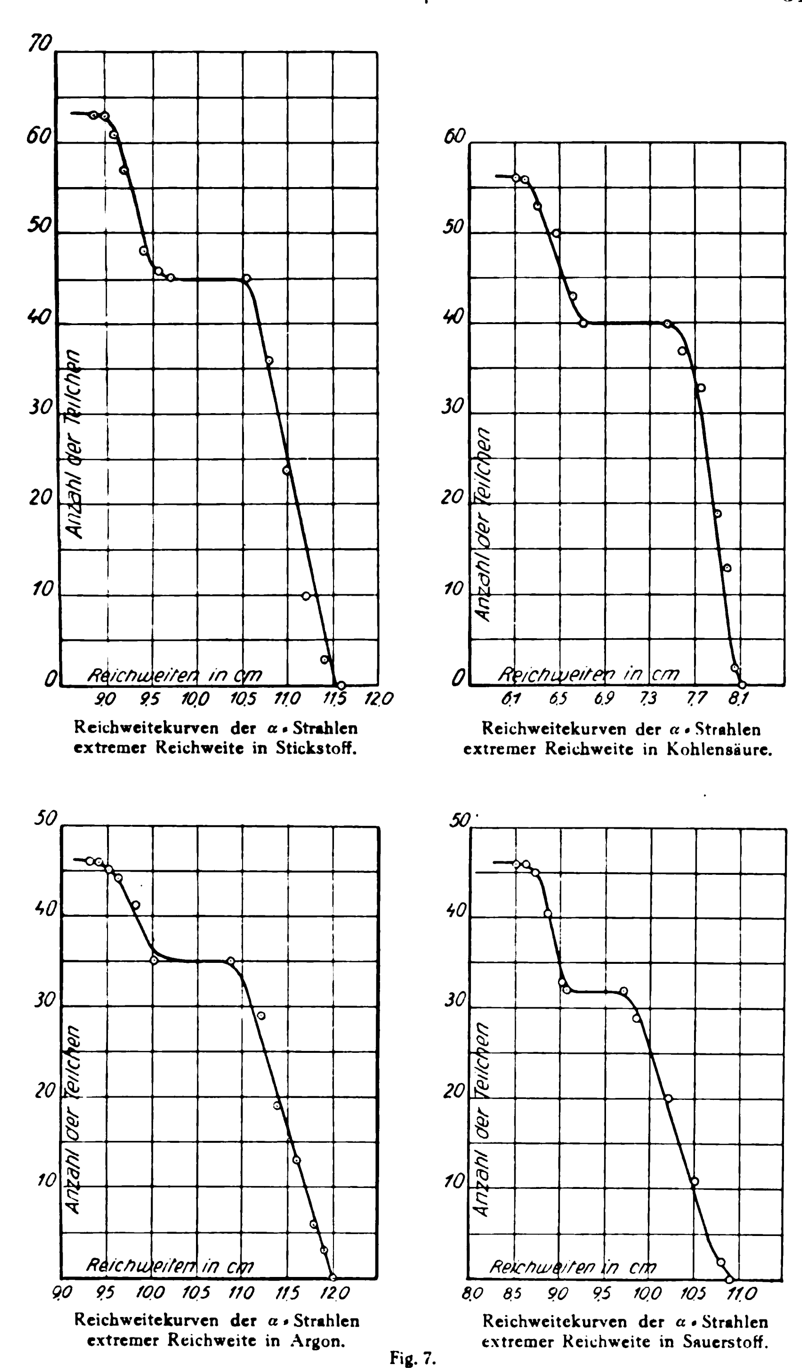

Anzahl der Teilchen
Reichweiten in cm
Reichweitekurven der α-Strahlen extremer Reichweite in Stickstoff.
Reichweitekurven der α-Strahlen extremer Reichweite in Kohlensäure.
Reichweitekurven der α-Strahlen extremer Reichweite in Argon.
Reichweitekurven der α-Strahlen extremer Reichweite in Sauerstoff.

Fig. 7.

gesetzt wurde, die sich aus den obigen Reichweitemessungen ergeben hatte und die langen Bahnspuren auf die normalen bezogen wurden. Nur für Kohlensäure wurden die Längen aus der Größe der Expansion errechnet. Die allgemeine Form der Kurve ist in allen vier Fällen die gleiche, wir erhalten einen Abfall, dann ein Stück, bei der die Teilchenzahl konstant bleibt, dann wieder einen Abfall. Die Abweichungen voneinander bestehen im wesentlichen darin, daß die Streubereiche verschieden groß sind. Die Versuchsbedingungen waren für jedes Gas etwas anders. Die erhaltenen Reichweiten und das daraus berechnete Bremsvermögen sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

| Gas | Reichweiten in Zentimetern | | Bremsvermögen bez. auf Luft | |
|---|---|---|---|---|
| Luft | 9,5 | 11,5 | 1 | 1 |
| Stickstoff | 9,6 | 11,6 | 0,99 | 0,99 |
| Sauerstoff | 9,1 | 10,9 | 1,05 | 1,06 |
| Argon | 10,1 | 12,0 | 0,94 | 0,96 |
| Kohlensäure | 6,7 | 8,1 | 1,42 | 1,42 |

Obwohl naturgemäß keine große Meßgenauigkeit erreicht werden konnte, ist der Gang des Bremsvermögens in den verschiedenen Gasen derselbe wie für die normalen $\alpha$-Strahlen von Th C + C′.

Das Zahlenverhältnis der beiden $\alpha$-Strahlengruppen zu den $\alpha$-Strahlen von Th C′ zeigt die Tabelle 5. Die in Spalte 4 angeführten Strahlen mit Reichweiten größer als 12 cm sind im folgenden Abschnitt näher besprochen.

Tabelle 5.

| Gas | Auf $10^6$ Strahlen des Th C′ kommen Teilchen mit Reichweiten von | | | Verhältnis der 9,5 cm-zu den 11,5 cm-Teilchen | Gesamte beobachtete Teilchenzahl |
|---|---|---|---|---|---|
| | 9,5 cm | 11,5 cm | länger als 12 cm | | |
| Luft | 61,1 | 213,3 | 69,0 | 1 : 3,57 | 79 |
| Stickstoff | 85,6 | 213,7 | 33,3 | 1 : 2,55 | 71 |
| Sauerstoff | 87,8 | 200,7 | 62,7 | 1 : 2,28 | 56 |
| Argon | 54,1 | 191,5 | 49,1 | 1 : 3,36 | 60 |
| Kohlensäure | 71,2 | 178,3 | 35,7 | 1 : 2,5 | 64 |
| | | | Im Mittel | 1 : 2,85 | |

Berücksichtigt man die noch immer sehr kleinen Zahlen, die insgesamt bei jeder Serie an weitreichenden $\alpha$-Strahlen ausgezählt werden konnten, so liegen die Abweichungen der Werte für die verschiedenen Gase durchaus innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Dafür

spricht auch der Umstand, daß die Werte für Sauerstoff und Stickstoff gut übereinstimmen, während der für Luft erheblich größer ist. Bei der Serie in Kohlensäure wurden keine Eichaufnahmen gemacht. Die Anzahl der α-Strahlen des ThC wurde daher aus der Stärke des Präparats, seinem Abstand vom Spalt und der Zeit, während der sich die Strahlen ausbilden können, errechnet. Für diese wurde der bei der Stickstoffserie gefundene Wert eingesetzt, was wegen der Abhängigkeit vom Expansionsverhältnis nicht ganz richtig ist.

Aus diesen Versuchen folgt also, daß die Teilchen von 9,5 cm und 11,5 cm Reichweite immer vorhanden und ihre Anzahl unabhängig von der Gasfüllung ist. Auf allen Aufnahmen haben ihre Bahnspuren die Richtung von der Strahlenquelle und die Nebelbahnen gleichen in ihrem Aussehen völlig dem der α-Strahlen normaler Reichweite. Es kann daher als bewiesen gelten, daß beide Strahlengruppen aus der radioaktiven Substanz selbst stammen und α-Strahlen sind. Wie aber dieses vereinzelte Auftreten von α-Strahlen anderer Reichweite als sie im allgemeinen beobachtet werden, zu deuten ist, darüber läßt sich vorläufig nichts aussagen.

4. Wasserstoffstrahlen. Neben den Strahlen von 9,5 cm und 11,5 cm Reichweite wurde auch eine geringere Zahl von Teilchen gefunden, die eine längere Strecke als 12 cm durchlaufen können. Ihr Durchdringungsbereich ist so groß, daß in Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Argon ihre Enden teilweise nicht mehr in die Kammer fielen. Schon aus der Tabelle 5 erkennt man, daß ihre Zahl kleiner ist, als die der 11,5 cm-Teilchen. Bates und Rogers fanden auf 220 Strahlen von 11,5 cm Reichweite 179 längerer Reichweite, während nach diesen Versuchen auf eine fast gleiche Anzahl von α-Strahlen im günstigsten Falle nur 64,0 längerer Reichweite beobachtet wurden. Das Verhältnis dieser Strahlen zu den 11,5 cm-Teilchen beträgt in Luft 1 : 3,3, in Stickstoff 1 : 6,6, in Sauerstoff 1 : 3,2, in Argon 1 : 4,3 und in Kohlensäure 1 : 5. Da diese Strahlen, wie weiter unter gezeigt wird, nicht primär aus der radioaktiven Substanz stammen, sondern sekundären Ursprungs sind, so ist die Inkonstanz des angegebenen Verhältnisses nicht verwunderlich.

Auf Tafel 5 in Nr. 1 und 2 sind zwei Aufnahmen wiedergegeben. Die erste wurde in Luft, die zweite in Sauerstoff gewonnen. Man sieht auf beiden Bildern die feine Strichform dieser Bahnspuren, die erheblich dünner sind als die der α-Strahlen. Dieser Unterschied in der Stärke der Bahnspur wurde bei allen Bahnen länger als 12 cm beobachtet, auch dann, wenn die zum Vergleich herangezogenen α-Strahlbahnen mit ihnen

in gleicher Ebene lagen. Er konnte daher nicht ein Fehler der photographischen Abbildung sein, sondern mußte auf einen prinzipiellen Unterschied beider Strahlenarten hindeuten, der offenbar in der verschiedenen Ionisierungsfähigkeit zu suchen ist. Es lag daher die Vermutung nahe, daß es schnell bewegte Wasserstoffkerne [1]) seien. Um diese Frage zu entscheiden, wurde vor den halben Spalt eine Paraffinfolie von 50 $\mu$ Dicke gelegt, so daß annähernd die Hälfte der $\alpha$-Partikel durch die Folie gehen mußte, die andere Hälfte sich frei ausbildete. Die Dicke war so gewählt, daß die Enden der $\alpha$-Strahlen des Th C' noch gerade sichtbar waren. Aus den Versuchen von Rutherford und seinen Schülern ist nämlich bekannt, daß $\alpha$-Strahlen beim Durchgang durch Paraffin Wasserstoffstrahlen erzeugen. Man mußte also erwarten, daß auf der Seite der Paraffinfolie Wasserstoffstrahlen auftreten und konnte deren Aussehen mit denen der vorangehend beschriebenen Strahlen großer Reichweite vergleichen. Eine dieser Aufnahmen ist auf Tafel 6 in Nr. 1 wiedergegeben. Sie zeigt einen H-Strahl, dessen Bahn dieselbe feine Strichform erkennen läßt, wie sie die langen Bahnen der Abb. auf Tafel 5 aufweisen. Auf der rechten Seite des Bildes ist eine $\alpha$-Strahlbahn von 11,5 cm Reichweite sichtbar. Durch Vergleich beider Bahnspuren erkennt man deutlich den Unterschied zwischen $\alpha$-Strahl und H-Strahl. — Wenn die auf der Seite der Folie beobachteten weitreichenden Strahlen wirklich aus dem Paraffin ausgelöste Wasserstoffstrahlen sind, so mußte man auch Bahnspuren beobachten, die nicht in der Richtung der einfallenden $\alpha$-Strahlen lagen. In der Tat wurden eine ganze Reihe solcher Bahnen beobachtet. Auf der Abb. 2 der Tafel 6 ist auf der linken Hälfte des Bildes die Bahn eines Wasserstoffstrahls sichtbar, dessen Richtung ganz deutlich darauf hinweist, daß er in der Paraffinfolie ausgelöst ist. Daß die auf der Seite der Paraffinfolie auftretenden weitreichenden Strahlen wirklich Wasserstoffstrahlen sind, wird auch noch dadurch bestätigt, daß ihre Zahl erheblich größer ist, als man sie ohne Einschaltung der Folie erhält. Aus vier verschiedenen Aufnahmeserien wurden im ganzen 58 Strahlen von 11,5 cm Reichweite gezählt und weitere 4, die so dicht am Rande der Folie lagen, daß nicht entschieden werden konnte, ob es weitreichende Teilchen oder Strahlen von dem unbedeckten Teil des Spaltes waren. Daneben wurden 69 erheblich längere Teilchenbahnen beobachtet und weitere 15, die sowohl am Rande der Folie ausgelöst sein, als auch von dem nicht verdeckten Teile des Spaltes herrühren konnten. Alle diese längeren

[1]) P. Blackett, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 349, 1925.

Bahnen hatten das Aussehen der Wasserstoffstrahlen und reichten bis zum Rande der Wolkenkammer, ihre Längen lagen zwischen 14 cm und 20 cm. Bei Einschaltung von Paraffin ergab sich also der Wert für das Zahlenverhältnis dieser Bahnen zu denen der 11,5 cm-Teilchen zu 1 : 0,84 oder, wenn man die etwas fraglichen Teilchen noch miteinrechnet, 1 : 0,74, während ohne Paraffinfolie das günstigste Verhältnis 1 : 3,3 war. Ihre Bahnspuren sind, wie schon oben erwähnt, im Aussehen identisch mit allen denen auf der freien Seite des Spaltes, die größere Reichweite als 11,5 cm besitzen. Es ist daher der Schluß berechtigt, daß auch diese schnellbewegte Wasserstoffkerne sind.

Es bleibt noch übrig, die Frage zu beantworten, woher die Wasserstoffstrahlen stammen, wenn kein Paraffin vorhanden ist. Offenbar ist dafür der immer vorhandene Wasserdampf maßgebend; wenn sich eine Wasserhaut auf dem Strahler gebildet hat, so müssen alle Teilchen, die überhaupt emittiert werden, durch sie hindurch. Die Anzahl der langen Teilchenbahnen muß unter diesen Verhältnissen zunehmen. Bei einer Aufnahmereihe in Kohlensäure war während der Aufnahmen eine sichtbare Tropfenbildung auf dem Präparat eingetreten. Hier wurden neben den Bahnspuren von 36 α-Strahlen von 11,5 cm Reichweite 36 längere vom Typus der Wasserstoffstrahlen gefunden. Bei einer anderen Serie in Kohlensäure, bei der Strahlen in Abständen von 20 Minuten erwärmt wurden, also eine Tropfenbildung nicht eintreten konnte, wurden neben 40 Bahnspuren von 11,5 cm Reichweite nur acht längere gefunden. Der Unterschied ist so groß, daß er durch statistische Schwankungen nicht erklärt werden kann.

Aus diesen Versuchen folgt zweierlei: Erstens ist die Zahl der Teilchen mit Reichweiten länger als 12 cm erheblich kleiner als die von Bates und Rogers angegebene; zweitens wird ihre Zahl größer, wenn sich auf dem Präparat Wasser niedergeschlagen hat, oder wenn in den Weg der α-Strahlen des ThC eine Paraffinfolie eingeschaltet wird. Alle Teilchen, deren Reichweite größer als 11,5 cm ist, sind eben Wasserstoffstrahlen.

Zum Schluß sei noch eine kurze Bemerkung über die in Stickstoff auftretenden Wasserstoffstrahlen gemacht. Rutherford hat gezeigt, daß, wenn α-Teilchen mit Stickstoffkernen besonders günstig zusammenstoßen, sie den Kern zertrümmern können, wobei Wasserstoffstrahlen großer Reichweite ausgelöst werden. Von $10^6$ α-Strahlen des RaC bewirkt nur einer eine Zertrümmerung eines Stickstoffkerns unter Freimachung eines schnellbewegten Wasserstoffkerns. Da bei den oben

beschriebenen Versuchen die Zahl der pro Zeiteinheit vom Präparat ausgesendeten $\alpha$-Strahlen ebenfalls sehr groß ist, so besteht damit auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines durch Atomzertrümmerung erzeugten Wasserstoffstrahles. Immerhin ist sie aber stets kleiner als die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines in Wasserstoffverbindungen ausgelösten H-Strahles. Es kann daher nicht entschieden werden, ob die in Luft und Stickstoff beobachteten Wasserstoffstrahlen nur aus dem Wasserstoff in der Nähe des Präparats ausgelöst sind, oder ob auch hier und da eine Zertrümmerung der Stickstoffkerne stattgefunden hat.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, einer Reihe von Firmen für die Überlassung von Hilfsmitteln, durch die erst die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglicht wurde, auch an dieser Stelle unsern wärmsten Dank zum Ausdruk zu bringen, und zwar:

C. P. Goerz A.-G., Berlin-Zehlendorf, für eine Stereokammer mit lichtstarker Optik, sowie für die für den Laboratoriumsbetrieb besonders geeignete sehr lichtstarke Hahn-Goerz Kino-Spiegellampe „Artisol";

der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fakrikation, Berlin, für die kostenlose Lieferung von mehreren tausend Röntgenplatten;

der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth b. München, für unentgeltliche Überlassung größerer Mengen Argons.

## D. Zusammenfassung.

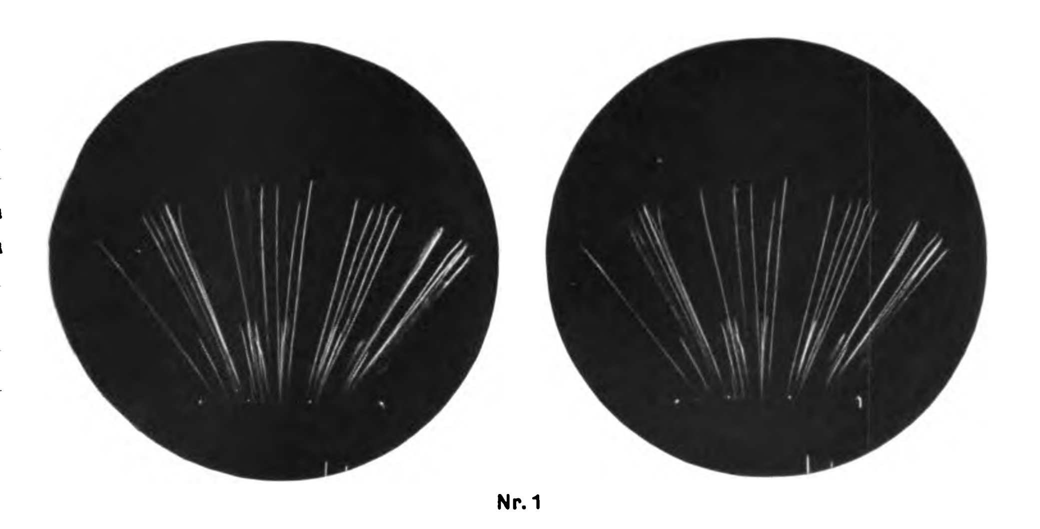
1. Die Wilsonsche Apparatur zur Sichtbarmachung der $\alpha$-Strahlbahnen wurde so modifiziert, daß es möglich war, eine große Zahl photographischer Aufnahmen hintereinander zu machen und auf den Aufnahmen genaue Reichweitemessungen der $\alpha$-Strahlen vorzunehmen. Die Gesamtzahl der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Aufnahmen beträgt 3000.

2. Das Verhältnis der Anzahl der von Th C und Th C′ ausgesandten normalen $\alpha$-Teilchen wurde durch Auszählen bestimmt und ergab sich zu 34,3 : 65,7 in guter Übereinstimmung mit den von Marsden und Barratt nach der Szintellationsmethode erhaltenen Werten.

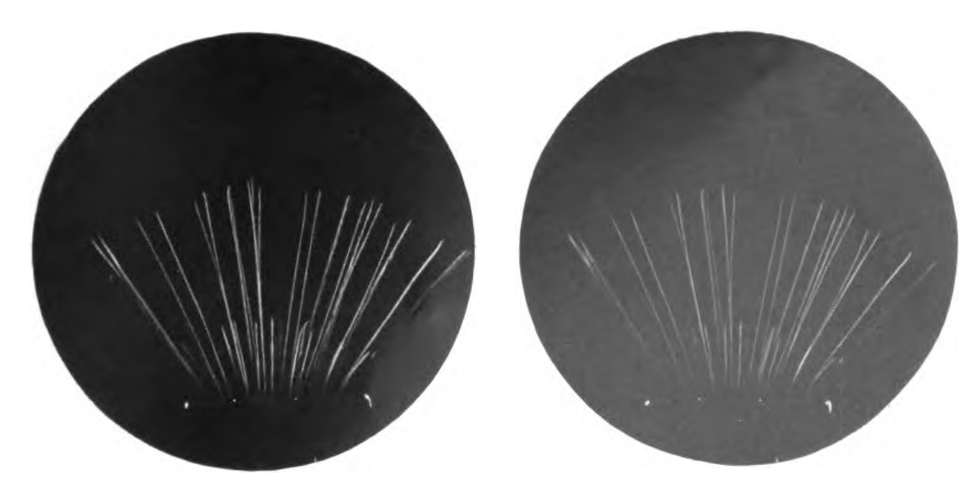
3. Die Reichweiten der $\alpha$-Strahlen des Th C und Th C′ in verschiedenen Gasen wurden auf 1 Proz. genau gemessen und daraus das mittlere relative Bremsvermögen dieser Gase berechnet.

4. Aus den aus einer großen Zahl von Aufnahmen abgeleiteten Reichweitekurven konnten die Schwankungen der Reichweiten der $\alpha$-Strahlen in den verschiedenen Gasen bestimmt und mit den von Bohr nach rein klassischen Überlegungen berechneten Werten verglichen





Nr. 1

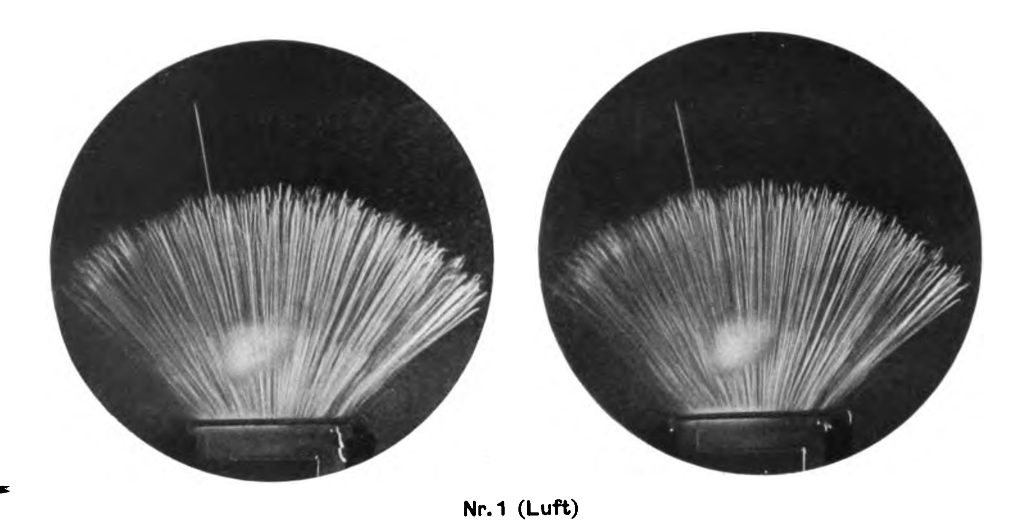


Nr. 2. $\alpha$-Strahlen von Th C + C′ in Luft

Meitner und Freitag, Über die $\alpha$-Strahlen des Th C + C′ . . .



Verlag von Julius Springer in Ber.



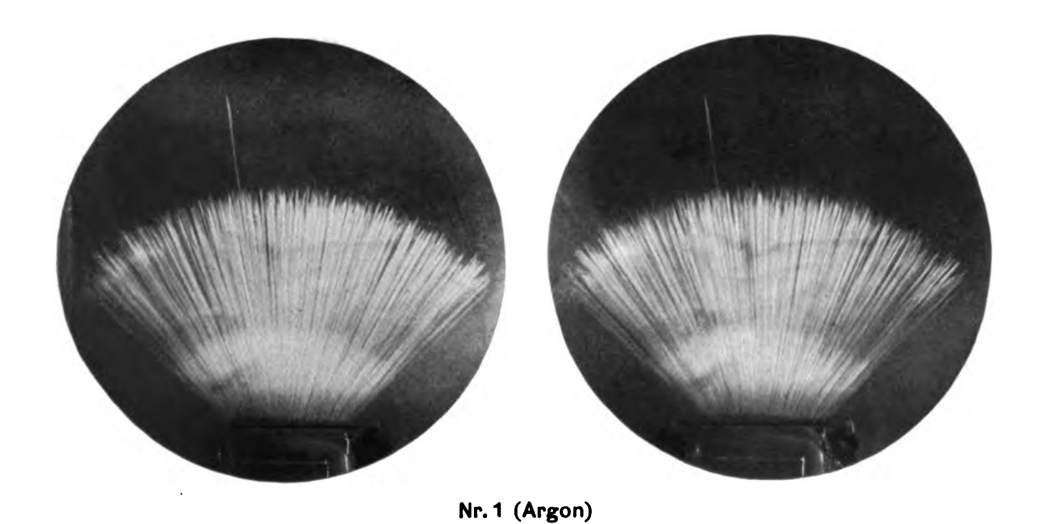
Nr. 1 (Luft)

Nr. 2 (Luft)

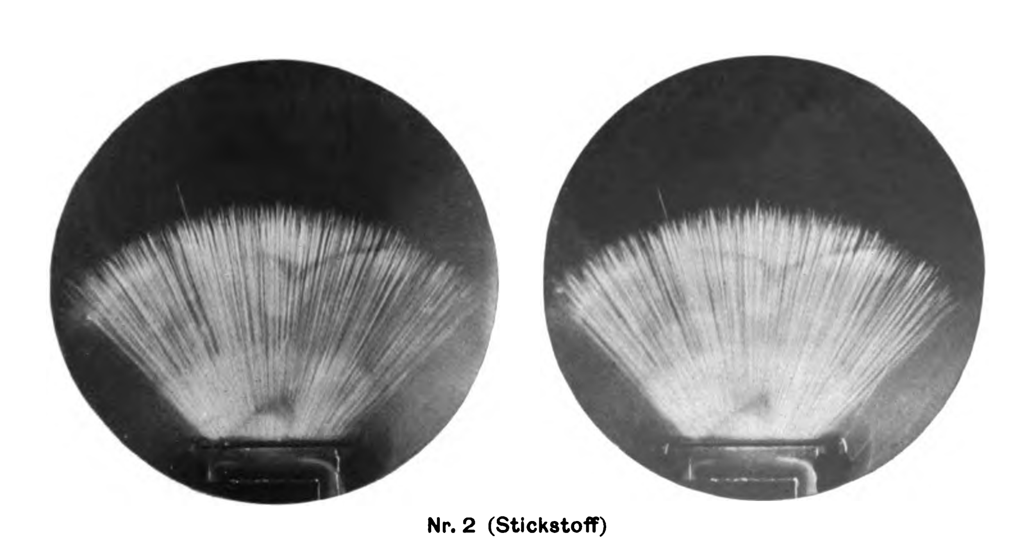
Meitner und Freitag, Über die $\alpha$-Strahlen des Th C + C′ . . .



Verlag von Julius Springer in Berlin



Nr. 1 (Argon)

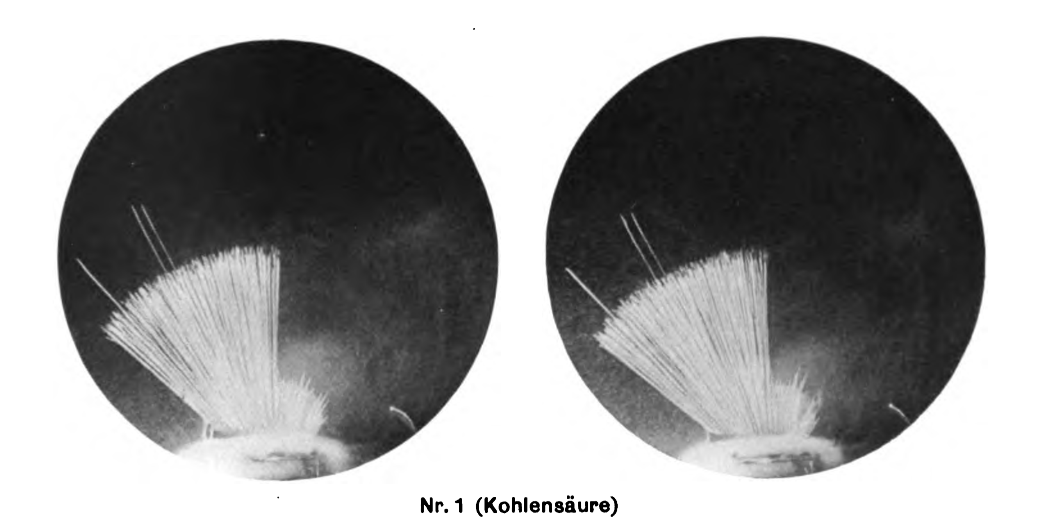


Nr. 2 (Stickstoff)

Meitner und Freitag, Über die $\alpha$-Strahlen des Th C + C' . .



Verlag von Julius Springer in Berlin



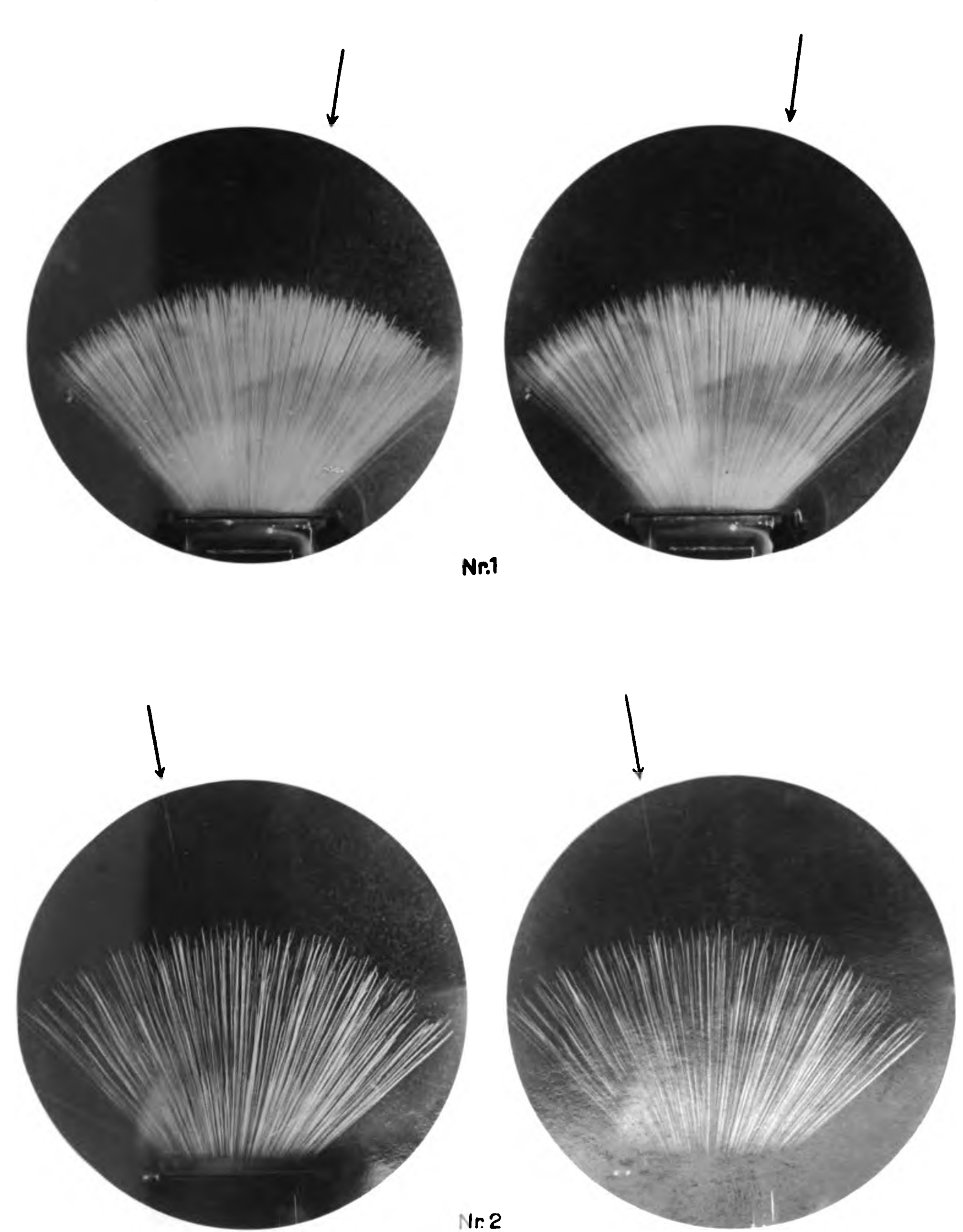
Nr. 1 (Kohlensäure)

Nr 2 (Stickstoff)

Meitner und Freitag, Über die $\alpha$-Strahlen des ThC + C′ . . .



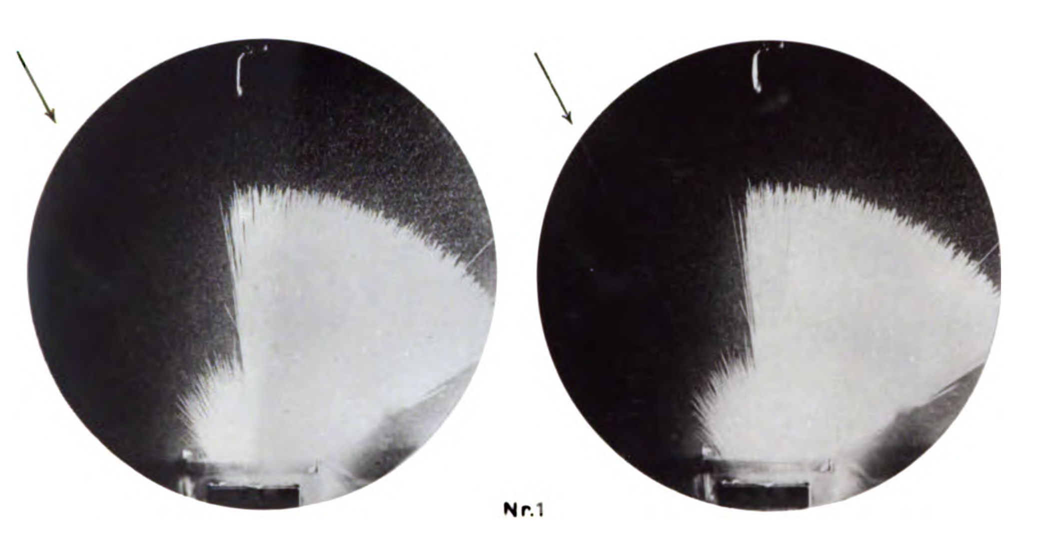
Verlag von Julius Springer in Berlin.



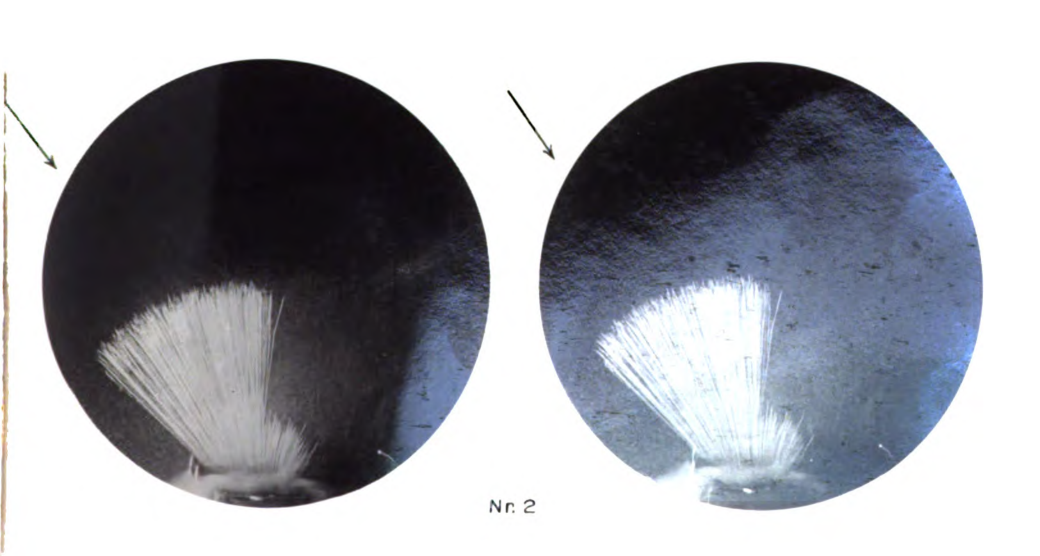
Nr. 1

Nr. 2

Meitner und Freitag, Über die α-Strahlen der Th C + C' . . .



Nr. 1



Nr. 2

Meitner und Freitag, Über die α-Strahlen der Th C + C' . . .

werden. Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den beobachteten Werten.

5. Es wurden die $\alpha$-Strahlen extremer Reichweite untersucht. Die Existenz der von Rutherford und Wood gefundenen Gruppe von 11,5 cm Reichweite in Luft wurde bestätigt, ferner konnte eine neue Gruppe von 9,5 cm Reichweite nachgewiesen werden. Für beide Gruppen wurden die Reichweiten und das Bremsvermögen in verschiedenen Gasen bestimmt. Das Verhältnis der Anzahl der weitreichenden $\alpha$-Strahlen untereinander und zu den normalen $\alpha$-Teilchen von ThC' ergab sich als unabhängig von der Natur des verwendeten Gases. Auf $10^6$ gewöhnliche $\alpha$-Teilchen des ThC' kommen im Mittel 200 Teilchen von 11,5 cm und 70 von 9,5 cm Reichweite. Die von Bates und Rogers beobachteten $\alpha$-Strahlen größerer Reichweite als 12 cm wurden nicht bestätigt.

6. Es wurde gezeigt, daß die Teilchen, deren Bahnspuren länger als 12 cm sind, Wasserstoffstrahlen sind, deren Nebelbahnen sich eindeutig von den Bahnen der $\alpha$-Strahlen unterscheiden lassen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, März 1926.

---

# Die weitreichenden α-Strahlen beim aktiven Niederschlag des Thoriums.

Von **K. Philipp** in Berlin-Dahlem.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1926.)

Durch Auszählen von Szintillationen ist in Luft eine Reichweitekurve der weitreichenden α-Teilchen des aktiven Niederschlags des Thoriums aufgenommen worden. Die hierbei auftretenden zwei Geschwindigkeitsgruppen konnten auch durch Versuche in verschiedenen Gasen bestätigt werden.

In einer vorläufigen Mitteilung[1]) war über Untersuchungen nach der Szintillationsmethode an den α-Strahlen von Th B + C berichtet worden, die im wesentlichen eine Überprüfung der von Bates und Rogers erhaltenen Resultate bezweckt hatten, weshalb das Hauptaugenmerk auf die α-Strahlen von 11,5 cm und auf solche noch größerer Reichweite gerichtet worden war. Dabei konnten in Übereinstimmung mit den späteren Ergebnissen von Yamada[2]) die Resultate von Bates und Rogers bezüglich der α-Strahlen mit Reichweiten größer als 11,5 cm als nicht zutreffend erwiesen werden. Inzwischen ist eine eingehende Untersuchung des ganzen Fragenkomplexes nach der Wilsonschen Nebelmethode von L. Meitner und K. Freitag in Angriff genommen worden, deren Ergebnisse in der voranstehenden Arbeit wiedergegeben sind. Als sich im Laufe dieser Arbeit gezeigt hatte, daß Th B + C auch vereinzelt α-Teilchen von 9,5 cm Reichweite aussendet[3]), schien es von Interesse, diesen Befund nach der Szintillationsmethode zu überprüfen.

Versuchsanordnung. Bei der Wahl der Versuchsanordnung waren zwei Punkte maßgebend. Einmal mußte das zu untersuchende Strahlenbündel ausreichende Parallelität besitzen, damit die Reichweite jeder einzelnen Strahlengruppe scharf genug erkennbar ist. Zum anderen mußten die Unsicherheiten ausgeschlossen werden, die durch Verwendung von Folien zur Abbremsung der α-Strahlen bedingt sind. Bei dem schon aus den ersten Versuchen erkennbaren ungünstigen Zahlenverhältnis zwischen den 8,6- und 9,5-Strahlen[4]) können Ungleichmäßigkeiten der Folien das Auffinden der 9,5-Teilchen sehr erschweren.

[1]) K. Philipp, Naturw. **12**, 511, 1924.
[2]) N. Yamada, C. R. **180**, 1591, 1925.
[3]) L. Meitner und K. Freitag, Naturw. **12**, 634, 1924.
[4]) Die Teilchen mit 8,6 cm, 9,5 cm und 11,5 cm Reichweite sollen hier abgekürzt als 8,6- bzw. 9,5- bzw. 11,5-Teilchen bezeichnet werden.

Es wurde daher, wie in der oben zitierten Arbeit, vorzugsweise mit Druckänderung gearbeitet. Die Anordnung war ähnlich der von Rutherford und Chadwick[1]) bei ihren Beobachtungen der weitreichenden Teilchen des Radium C verwandten. Ein Glasrohr von 4 cm Durchmesser war an dem einen Ende durch einen Messingdeckel *D*, am anderen, verjüngten Ende durch einen Normalschliff *N* abgeschlossen. Der Deckel hatte in der Mitte ein kreisrundes Loch (1 cm Durchmesser), über das der Zinksulfidschirm *Z* luftdicht gekittet war. In dem Schliff war ein Draht befestigt, der an seinem freien Ende in einer Zange das radioaktive Präparat *R* trug. Schirm und Strahler hatten einen Abstand von 10,2 cm voneinander. Zwischen beiden, etwa 0,5 cm vom Präparat entfernt, befand sich ein großer Hahn *H* (1 cm Öffnung), der in einfacher Weise gestattete, das Präparat vom Zinksulfidschirm abzusperren. Durch Drehen des Schliffes *S* konnten Glimmerfolien verschiedener Dicke in den Strahlengang eingeschaltet werden, deren Abstand von *R* – 9,5 cm – so gewählt war, daß die normalen $\alpha$-Teilchen von 8,6 cm Reichweite bei Atmosphärendruck die Folien nicht erreichen, in ihnen also keinerlei Teilchen auslösen konnten. Die Verbindungsrohre *B*, *P* und *V* führten zu Gasbombe, Manometer und Vakuumpumpen. Im Mikroskop *M* wurden dann die Szintillationen gezählt, die die auf den ZnS-Schirm auftreffenden Teilchen hervorrufen.

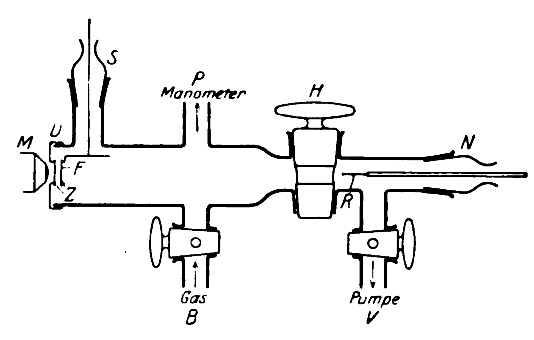



Fig. 1. Apparat zur Untersuchung weitreichender $\alpha$-Strahlen nach der Szintillationsmethode.

Das zur Beobachtung verwandte Mikroskop ist von der Firma Negretti & Zambra in London nach den Angaben von G. Kirsch und H. Pettersson[2]) hergestellt worden. Es besteht aus einem Watson Holoscopic-Objektiv von 0,70 num. Apertur und 12 mm Brennweite und dem Watson Okular Holos 5 ×. Durch einen kurz hinter dem Objektiv angebrachten reflektierenden Silberspiegel wird der Strahlengang rechtwinklig abgebogen. Man kann dann leichter das Auge des Beobachters

[1]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. (6) **48**, 509, 1924.

[2]) Vgl. S. 228 ff. in „Atomzertrümmerung“ von H. Pettersson und G. Kirsch. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1926.

durch Bleiplatten vor den $\gamma$-Strahlen des starken radioaktiven Präparates schützen. Das Gesichtsfeld beträgt etwa 12 mm². Die große Lichtstärke dieses Mikroskops gestattet eine leichte Beobachtung auch der schwachen Szintillationen der H-Teilchen.

Zur Herstellung des Zinksulfidschirms wurde von Kunheim in Berlin geliefertes Zinksulfid benutzt, das nach Aufschwemmung in Alkohol auf Glas aufgetragen wurde. Hierbei wurde weniger auf Lückenfreiheit Wert gelegt, sondern es wurde vielmehr darauf geachtet, daß die Kristalle möglichst nur eine einzige Schicht bildeten.

Als Strahlenquelle diente ein Platinpilz, auf dessen Kuppe (1 bis 1,5 mm Durchmesser) ThB + C in unendlich dünner Schicht niedergeschlagen war. Die $\gamma$-Strahlung der Präparate entsprach der $\gamma$-Strahlung von 3 bis 4 mg Radiumelement.

Die Messungen. Die Zählungen erfolgten gewöhnlich durch drei, mindestens jedoch zwei Beobachter, die abwechselnd zählten, die Zeitsignale gaben und protokollierten. Es wurde stets die Zahl der Szintillationen pro Minute bestimmt. Nach höchstens drei Zählungen wurde gewechselt. Um eine möglichst objektive Beobachtung zu erreichen, wurden die gerade vorliegenden Versuchsbedingungen im allgemeinen den Hilfsbeobachtern nicht bekanntgegeben. Mit Rücksicht auf die Ermüdung der Augen wurde die Gesamtdauer der an einem Tage hintereinander ausgeführten Beobachtungen auf eine halbe Stunde pro Beobachter beschränkt.

a) In Luft. Wenn ThB + C Teilchen mit einer definierten Reichweite größer als 8,6 cm aussendet, muß die Kurve, die die Abhängigkeit der Teilchenzahl von der Reichweite darstellt, entsprechende Knicke aufweisen. Man kann nur erwarten, solche Knicke zu finden, wenn sie einmal genügend weit von der Grenze der 8,6-Teilchen entfernt sind, und wenn sie, falls mehrere Gruppen vorhanden sind, ausreichenden Abstand voneinander haben. Ferner muß die Anzahl der Teilchen einer Gruppe einen verhältnismäßig großen Bruchteil der in diesem Bereich überhaupt noch gezählten Teilchen bilden. Liegen die Verhältnisse so günstig, so kann man durch die Aufnahme einer einzigen Reichweitekurve Aufschluß über das Vorhandensein verschiedener $\alpha$-Strahlgruppen erwarten. Hier treten jedoch folgende Schwierigkeiten auf. Um einen Punkt der Kurve mit einer gewissen Genauigkeit festzulegen, muß eine bestimmte größere Anzahl von Teilchen beobachtet werden. Die Zahl der Teilchen, die pro Minute noch sicher gezählt werden kann, ist nach oben hin auf etwa 40 bis 50 beschränkt. Wie aber bereits erwähnt worden ist, ist die Gesamtbeobachtungsdauer pro Tag nur kurz. An

einem Tage können daher höchstens drei bis fünf Punkte der Kurve bestimmt werden. Da Th B + C mit einer Halbwertszeit von 10,6 Stunden abfällt, kann dasselbe Präparat am nächsten Tage nicht mehr verwandt werden. Die in Fig. 2 abgebildete Kurve konnte daher nicht mit demselben Präparat aufgenommen werden, sondern ist aus den Ergebnissen mehrerer Meßreihen mit verschiedenen Th B + C-Quellen zusammengesetzt worden. Dies erschien zulässig, da die beiden ersten Meßreihen gleichen Charakter zeigten, und beide bereits je einen horizontalen Teil der Teilchenzahlkurve festlegten. Die Kurve wurde nun so fortgesetzt, daß jedesmal ein sogenannter Bezugspunkt — in der Figur mit *b* bezeichnet — in dem schon untersuchten Teil der Kurve bestimmt wurde. Die in die Kurve einzutragenden Teilchenzahlen der anderen gemessenen Punkte ergab sich dann durch entsprechende Umrechnung. In der Figur sind die derselben Meßreihe

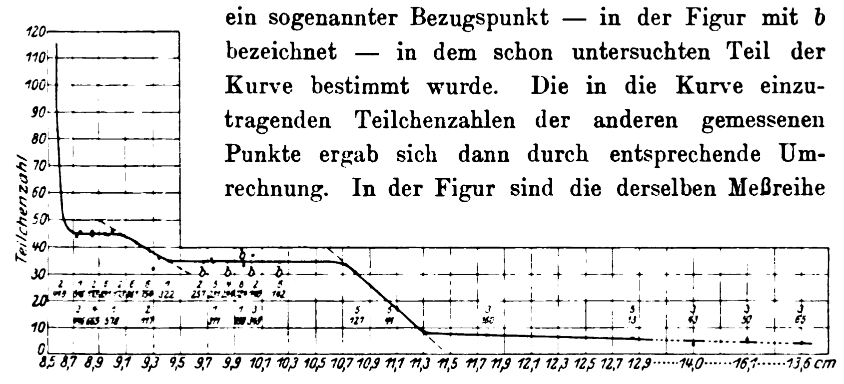



**Fig. 2. Reichweitekurve der weitreichenden Teilchen des Th B + C.**

angehörenden Punkte mit der gleichen Ziffer bezeichnet. Die darunter stehenden Zahlen geben die Anzahl der für den betreffenden Punkt gezählten Teilchen an. Zwei Punkte der Meßreihe 2 fallen etwas aus der Kurve heraus. Aus den beigegebenen Teilchenzahlen sieht man jedoch, daß für sie nur 117 bzw. 140 Szintillationen gezählt worden sind. Ihr Mittelwert fällt aber genau mit der Kurve zusammen. Insgesamt sind in den in Fig. 2 eingetragenen Messungen über 9000 Szintillationen gezählt worden. Die so entstandene Kurve zeigt nun tatsächlich das Vorhandensein zweier Geschwindigkeitsgruppen an. Der einen entsprechen die seit langem bekannten 11,5-Strahlen[1]), der anderen die von L. Meitner und K. Freitag neu aufgefundenen 9,5-Teilchen. Die aus der Kurve folgenden Reichweiten sind etwas geringer als die aus den Wilsonaufnahmen erhaltenen. Sie betragen in Luft von 760 mm Druck und 15° C 11,3 bzw. 9,4 cm. Das Gebiet jenseits 11,5 cm ist in dieser Arbeit nicht so genau untersucht worden. Hier sind nur ver-

[1]) E. Rutherford und A. B. Wood, Phil. Mag. (6) **31**, 379, 1916.

hältnismäßig wenig Teilchen gezählt worden. Wir können uns aber mit der Feststellung begnügen, in welchem Verhältnis etwa noch Teilchen mit einer Reichweite größer als 11,5 cm vorkommen. In einer früheren Veröffentlichung [1]) hatte ich angegeben, daß die Zahl der Teilchen größer als 11,5 cm nur wenige Prozente der Anzahl der 11,5-Teilchen betragen könnte. Die damals verwandte Optik gestattete jedoch nur die sichere Beobachtung der kräftigen $\alpha$-Strahlenszintillationen, während die bedeutend lichtstärkere neue Optik auch die schwachen H-Szintillationen deutlich erkennen läßt. Aus demselben Grunde war das Auffinden der 9,5-Teilchen möglich, deren Szintillationen naturgemäß am Ende der Reichweite nur noch verhältnismäßig schwache Lichtpünktchen von der Lichtstärke derjenigen der H-Teilchen sind [2]). Bei den Zählungen sind nicht die schwachen und starken Szintillationen getrennt bestimmt worden, sondern es wurde stets die bei einem gewissen Druck vorhandene Gesamtzahl der Teilchen gezählt. Bei allen ausgeführten Zählungen ergab sich der aus der Kurve ersichtliche Sprung. Um sicher zu gehen, daß dieser „Sprung" nicht durch Ermüdung des Auges oder durch irgend eine Beeinflussung des Beobachters bewirkt worden ist, wurde der Druck erstens unregelmäßig wechselnd und zweitens ohne Wissen des Beobachters geändert. Die Tatsache, daß bei den (pro Minute erhaltenen) Einzelwerten noch so große Schwankungen sich zeigten, daß beim höheren Druck oft größere Zahlen auftraten als beim niedrigeren Druck, läßt auf genügende Objektivität der Beobachtung schließen. Da für jeden Punkt gewöhnlich über 400 Teilchen gezählt wurden, fielen diese Schwankungen bei der Summierung der Einzelwerte heraus. Die Tabelle 1 zeigt, daß alle an verschiedenen Tagen und mit verschiedenen Präparaten ausgeführten Zählungen ein ziemlich konstantes Verhältnis der 9,5-Teilchen zu den Teilchen mit einer Reichweite größer als 9,5 cm aufweisen.

Auffällig erscheint zunächst, daß nach der Kurve sich der Abfall der 9,5-Teilchen nur auf die drei letzten Millimeter der Reichweite erstreckt. Bei den 8,6-Teilchen findet in derselben Anordnung der Abfall etwa innerhalb der letzten 8 bis 10 mm statt. Eine Erklärung kann man vielleicht in folgendem finden. Die 9,5-Teilchen machen nur etwa 25 Proz. der Gesamtzahl der in dem betreffenden Gebiet pro Minute gezählten Teilchen aus. Die Bestimmung dieses verhältnismäßig kleinen Anteils ist natürlich ungenauer als die der Gesamtzahl. Die vorliegenden

---

[1]) K. Philipp, Naturw. **12**, 511, 1924.
[2]) E. Kara-Michailova, Phys. ZS. **25**, 595, 1924.

Tabelle 1.

| Nr. | Von den beobachteten Teilchen hatten eine Reichweite von 9,5 cm Proz. | größer als 9,5 cm Proz. | Verhältnis der Zahl der 9,5-Teilchen zur Zahl der Teilchen mit einer Reichweite größer als 9,5 cm |
|---|---|---|---|
| 1 | 25,0 | 75,0 | 1 : 3,00 |
| 2 | 21,6 | 78,4 | 1 : 3,63 |
| 3 | 23,3 | 76,7 | 1 : 3,29 |
| 4 | 21,8 | 78,2 | 1 : 3,58 |
| 5 | 22,4 | 77,6 | 1 : 3,47 |
| Mittel | 22,8 | 77,2 | 1 : 3,39 |

Verhältnisse lassen sich an der Fig. 3 einfach veranschaulichen. *BDEH* ist die gemessene Kurve. Die Zahl der 11,5-Teilchen, durch die Ordinate *AC* dargestellt, ist mit einer gewissen Genauigkeit bestimmbar. Zu dieser Zahl kommt dann aber die durch *BC* gegebene Zahl der 9,5-Teilchen, deren Szintillationen bei einer 8,8 cm Luft entsprechenden Entfernung bereits stark an Helligkeit verloren haben. Da die Lichtblitze beider Strahlenarten nicht getrennt beobachtet werden, zählt man die kleinere Zahl der bedeutend lichtschwächeren neben den starken und

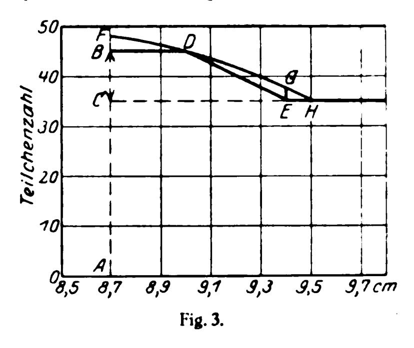


Fig. 3.

zahlreichen Lichtblitzen der 11,5-Teilchen sicher ungünstiger. Nimmt man die aus den Wilsonaufnahmen — siehe vorstehende Arbeit — folgende Reichweite von 9,5 cm als richtig an, so wäre die Abfallkurve etwa durch *FGH* gegeben. In Übereinstimmung damit, daß Szintillationszählungen im allgemeinen eine etwas kleinere Reichweite als Ionisationsmessungen liefern, sind in dem Gebiet *EGH* Teilchen nicht mehr beobachtet worden. Der Abfall erfolgt vielmehr längs *DE*. Man kann auch nicht in dem Gebiet zwischen 8,6 und 9,0 cm eine so große Genauigkeit erwarten, daß die Zählungen den Kurvenverlauf *FD* ergeben. Die Unsicherheit der Messungen und die den geringen Teilchenzahlen entsprechenden Schwankungen werden den Charakter der Kurve verschleiern. Es wird sich so das Vorhandensein der 9,5-Teilchen nur in einer fast gleichmäßigen Erhöhung der Gesamtteilchenzahl und das Ende ihrer Reichweite in einem Sprung bemerkbar machen. Da in der Gesamtteilchenzahl stets noch die Zahl der Teilchen $>$ 11,5 cm Reichweite enthalten ist, sind der Kurve der 9,5- und 11,5-Teilchen auch noch die

Schwankungen überlagert, die die sekundär ausgelösten Wasserstoffteilchen entsprechend ihren verschiedenen Entstehungsbedingungen aufweisen.

b) In verschiedenen Gasen. Zur Prüfung der Frage, ob die in Luft aufgefundenen 9,5-Teilchen von den Th B + C-Präparaten ausgesandt werden, wurden, wie in der vorstehenden Arbeit, die Untersuchungen auf verschiedene Gase ausgedehnt. Die Gase wurden sämtlich den im Handel befindlichen Bomben entnommen, waren also für die vorliegenden Messungen ausreichend rein und trocken. Bei jedem Gas wurde zunächst der Druck $p_G$ ermittelt, bei dem die 8,6-Teilchen gerade verschwinden. Aus dem Verhältnis dieses Druckes zu dem entsprechenden Druck für Luft $p_L$ berechnet sich sofort die Reichweite $R_G$ der 8,6-Strahlen in dem betreffenden Gase. Es ist $R_L : R_G = p_L : p_G$. Für $R_L$ wurde der von Geiger gefundene Wert $R_L = 8{,}62$ cm eingesetzt. Die aus dem gemessenen Abstand Strahler-Schirm und dem abgelesenen Druck $p_L$ errechneten Reichweiten zeigen gute Übereinstimmung mit den von L. Meitner und K. Freitag nach der Wilsonschen Nebelmethode ermittelten Reichweiten. Für Argon und Luft wurden die Reichweiten genauer aus den Kurven bestimmt, die die Teilchenzahl in Abhängigkeit vom Druck darstellt. Die nach Szintillationsmethoden erlangten Reichweiten

Tabelle 2. Reichweite der ThC-$\alpha$-Strahlen in verschiedenen Gasen.

| Gas | Nach der Szintillationsmethode cm | Nach Meitner und Freitag cm | Abweichung Proz. |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 5,65 | — | — |
| $O_2$ | 7,96 | 8,11 | — 2 |
| Luft | 8,62 | 8,62 | — |
| $N_2$ | 8,74 | 8,76 | — 0,3 |
| Ar | 8,98 | 9,03 | — 0,5 |

sind sämtlich etwas kleiner als die nach der Wilsonschen Nebelmethode bestimmten [vgl. auch Curie, Ann. de phys. (10) **3**, 299]. Aus den beobachteten Reichweiten konnte nun leicht für jeden Druck im Beobachtungsgefäß das Luftäquivalent angegeben werden. Da die Aufnahme der ganzen Teilchenzahlkurve für jedes Gas zu mühselig erschien — es wurden in dieser Arbeit über 33000 Szintillationen gezählt —, wurde die Untersuchung der weitreichenden Teilchen darauf beschränkt, in den verschiedenen Gasen festzustellen, ob die Teilchenzahl konstant bleibt, oder ob der oben erwähnte „Sprung“ auftritt. Es zeigte sich nun, daß tatsächlich in allen untersuchten Gasen ein Sprung der Teilchenzahl statt-

findet. Allein aus der Feststellung eines Sprunges etwas schließen zu wollen, erscheint nun zwar gewagt. Die Form der Luftkurve mit ihren beiden Niveaus läßt dieses Verfahren allerdings als zulässig erscheinen, aber vor allem sollen diese Messungen als Kontrolle der photographischen Aufnahmen der Bahnen der weitreichenden Teilchen der vorstehenden Arbeit betrachtet werden. Die Wilsonaufnahmen, die wirklich erkennen lassen, welche Richtung die Teilchen haben, die aber nur die Beobachtung einer verhältnismäßig geringen Zahl gestatten, werden gewissermaßen ergänzt durch Messungen, die zwar über die Richtung der Teilchen nichts aussagen, bei denen aber die beobachtete Teilchenzahl eine weit größere ist. Leider geben auch die Szintillationszählungen noch nicht das richtige Verhältnis der 9,5- und 11,5-Strahlen, da, wie schon weiter oben erwähnt worden ist, die verhältnismäßig schwachen Szintillationen der 9,5-Teilchen neben den starken der 11,5-Teilchen ungünstiger gezählt werden. Das gefundene Verhältnis ist jedoch, wie aus Spalte 2 der Tabelle 3 hervorgeht, für alle Gase annähernd das gleiche. In den dort angegebenen Zahlen sind noch die Teilchen mit einer Reichweite größer als 11,5 cm enthalten.

Tabelle 3.

| Gas | Verhältnis der Zahl der 9,5-Teilchen zur Zahl der 11,5- + H-Teilchen | Verhältnis der Zahl der 9,5-Teilchen zur Zahl der 11,5-Teilchen | |
|---|---|---|---|
| | | nach der Szintillationsmethode | nach Meitner und Freitag |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Luft . . . . | 1 : 3,39 | 1 : 2,84 *) | 1 : 3,57 |
| N . . . . . | 1 : 3,47 | 1 : 2,72 | 1 : 2,55 |
| O . . . . . | 1 : 3,14 | — | 1 : 2,28 |
| Ar . . . . . | 1 : 3,06 | — | 1 : 3,36 |
| CO . . . . . | 1 : 3,04 | — | 1 : 2,5 |
| Mittel | 1 : 3,22 | 1 : 2,78 | 1 : 2,85 |

*) Der Meßreihe Tabelle 1, Nr. 2 entnommen.

Diese sind nicht bei jeder Messung besonders bestimmt worden. Die maximale Stärke der zur Verfügung stehenden Präparate war zufällig so, daß bei der verwandten Apparatur die 9,5- + 11,5-Teilchen gerade gut auszählbar waren (etwa 40 pro Minute). Dieser günstige Umstand wurde naturgemäß für die in dieser Arbeit das Hauptinteresse beanspruchende Untersuchung der 9,5-Teilchen ausgenutzt. Da die Zahl der Teilchen mit einer Reichweite $R > 11{,}5$ cm sehr gering ist, konnte mit Rücksicht auf die Ermüdung der Beobachter ihre genaue Bestimmung im allgemeinen nicht mehr in derselben Meßreihe durchgeführt werden. In Luft und

Stickstoff sind jedoch mit dem gleichen Präparat die Beobachtungen auf das Gebiet $R > 11{,}5$ cm ausgedehnt worden. Von der Gesamtzahl der Teilchen waren in Luft bzw. Stickstoff 21,6 Proz. bzw. 22,4 Proz. 9,5-Teilchen, 61,4 Proz. bzw. 61 Proz. 11,5-Teilchen und 17 Proz. bzw. 16,6 Proz. Teilchen mit einer Reichweite größer als 11,5 cm. Die letzteren sind nach der vorstehenden Arbeit als Wasserstoffteilchen („H-Teilchen") anzusehen. Die sich hiernach ergebenden Verhältnisse für die Zahl der 9,5-Teilchen zur Zahl der 11,5-Teilchen (Tabelle 3, Spalte 3) stimmen sehr gut mit dem Mittelwert aus der Bestimmung von Meitner und Freitag (Spalte 4) überein. In Luft, Stickstoff und Kohlensäure ist außerdem das Verhältnis der Zahl der H-Teilchen zur Zahl der 11,5-Teilchen festgestellt worden. Die Werte schwanken für alle Gase beträchtlich, da die Zahl der beobachteten Teilchen noch zu gering war, und da auch wohl für die Entstehung der H-Teilchen bei den verschiedenen Versuchen nicht die gleichen Bedingungen vorlagen. Die eventuelle Zertrümmerung von Gasatomen hat bei der hier beobachteten Größenordnung der Zahl der H-Teilchen keinen merkbaren Einfluß. Im Mittel entfällt 1 H-Teilchen auf etwa 6,6 11,5-Teilchen (das ist etwa 10 Proz. der Gesamtzahl der weitreichenden Teilchen). Berücksichtigt man diesen Anteil der H-Teilchen bei den Werten in Spalte 2 der Tabelle 3, so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Werten in Spalte 3 und 4 als Mittelwert für alle Gase das Verhältnis 1 : 2,63.

Über die Herkunft der bei diesen Versuchen auftretenden H-Teilchen sind in dieser Arbeit keine systematischen Untersuchungen angestellt worden. Ihre Zahl ist im Durchschnitt zwar kleiner, aber von derselben Größenordnung, wie sie in der vorstehenden Arbeit in der Nebelkammer gefunden worden ist. N. Yamada[1]) hat gezeigt, daß bei Vermeidung von Folien und Wasserdampf, sowie bei Vertreibung der in den benutzten Metallblechen okkludierten Gase beim Polonium nur sehr wenige H-Teilchen (etwa 3 auf $10^6$ $\alpha$-Teilchen) beobachtet werden. Ich habe mich darauf beschränkt, die Strahlenquelle (Platinpilz) zur Entfernung einer eventuell vorhandenen Wasserhaut zu erwärmen und das Beobachtungsgefäß nach Einsetzen des Präparates mit der Wasserstrahlpumpe zu evakuieren. Eine weitere Druckerniedrigung war nicht angängig, da sonst die Rückstoßstrahlen des ThC auf den ZnS-Schirm gelangt wären und diesen infiziert hätten. Unter diesen Bedingungen sind die H-Teilchen zwar etwa zehnmal zahlreicher als bei Yamada, sie machen aber

[1]) N. Yamada, C. R. **180**, 1591, 1925.

nur etwa 10 Proz. der Gesamtzahl der beobachteten weitreichenden Teilchen aus.

Zahl der weitreichenden Teilchen pro $10^6$ $\alpha$-Teilchen von 8,6 cm Reichweite. Um die Zahl der weitreichenden mit den normalen 8,6-Strahlen vergleichen zu können, wurden die letzteren in mehreren Meßreihen unter ungeänderten Bedingungen gezählt, nachdem die Strahlenquelle in passender Weise abgeklungen war. Die in Tabelle 4 zusammengestellten Resultate sind in befriedigender Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vorstehenden Arbeit. In beiden Untersuchungen ist die Zahl der 11,5-Teilchen allerdings kleiner als bei N. Yamada, der 290

Tabelle 4.

| Gas | Auf $10^6$ 8,6-Teilchen kommen | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 9,5-Teilchen | 11,5-Teilchen | H-Teilchen | 11,5- + H-Teilchen |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Luft I . . . . . | 52 | — | — | 183 |
| „ II . . . . . | — | 168 | 38 | 206 |
| $N_2$ . . . . . . | 71 | 195 | 53 | 248 |
| Ar . . . . . . | 63 | — | -- | 192 |
| Mittel | 62 | 182 | 45 | 208 |
| Aus dem Werte Spalte 5 folgen unter Berücksichtigung der in Tabelle 3 ermittelten Verhältnisse die Teilchenzahlen | | | | |
| | 65 | 180 | 28 | 208 |

11,5-Teilchen pro $10^6$ 8,6-Teilchen fand. Eine Erklärung für diese Differenz kann ohne genauere Kenntnis der Messungen Yamadas nicht gegeben werden. Daß in der größeren Zahl etwa noch die 9,5-Teilchen enthalten sind, ist nicht anzunehmen, da N. Yamada diese Teilchen in seiner Anordnung wahrscheinlich gar nicht beobachten konnte. Zur Untersuchung der weitreichenden Teilchen des Thoriums hat der Verfasser eine von ihm und I. Curie[1]) zuerst beschriebene Apparatur benutzt, die zwar durch Verwendung komprimierter Gase Folien vermied, bei der aber der Abstand (2 cm) des Strahlers vom ZnS-Schirm im Verhältnis zur Größe des Gesichtsfeldes so gering war, daß die 9,5-Teilchen von der überlagerten Streuung der 8,6-Strahlen vermutlich verdeckt wurden. Yamada betont außerdem besonders, daß sehr schwache Szintillationen — in diesem Falle also die Szintillationen der 9,5-Teilchen am äußersten Ende ihrer Reichweite — wegen der Aufhellung des ZnS-Schirms durch die $\beta$- und $\gamma$-Strahlen des Präparates

[1]) I. Curie und N. Yamada, C. R. **180**, 1487, 1925.

nicht mehr beobachtet werden konnten. Dies erklärt hinreichend, daß bei Yamadas Versuchen die Teilchenzahl im Gebiet zwischen 10,5 und 8,6 cm konstant geblieben ist.

## Zusammenfassung.

1. Durch Auszählen von Szintillationen ist eine Reichweitekurve der weitreichenden $\alpha$-Teilchen des aktiven Niederschlags des Thoriums aufgenommen worden, die erstens die bereits 1916 von Rutherford und Wood aufgefundenen $\alpha$-Teilchen von 11,5 cm Reichweite in Luft und zweitens die jetzt von L. Meitner und K. Freitag durch photographische Aufnahmen nach der Wilsonschen Nebelmethode entdeckten $\alpha$-Teilchen von 9,5 cm Reichweite bestätigt. Wie in der vorstehenden Arbeit ist auch hier gezeigt worden, daß das Auftreten der 9,5-Teilchen unabhängig vom verwandten Gas ist. Die 9,5-Teilchen sind demnach nach zwei völlig verschiedenen Methoden nachgewiesen worden.

2. Der in vorstehender Arbeit von L. Meitner und K. Freitag geführte Nachweis, daß die von Bates und Rogers nach der Szintillationsmethode gefundenen $\alpha$-Teilchen einer Reichweite größer als 11,5 cm **nicht** existieren, steht völlig im Einklang mit den Ergebnissen der hier geschilderten Szintillationsversuche [vgl. auch die bereits früher mitgeteilten Untersuchungen [1])].

3. Auf $10^6$ $\alpha$-Teilchen von 8,6 cm Reichweite sind etwa 65 Teilchen von 9,5 cm und 180 Teilchen von 11,5 cm Reichweite beobachtet worden. Die Zahl der Teilchen einer Reichweite größer als 11,5 cm (H-Teilchen) schwankt bei den einzelnen Versuchen. Sie beträgt im allgemeinen 10 Proz. der Gesamtzahl der beobachteten weitreichenden Teilchen (also etwa 30 auf $10^6$ 8,6-Teilchen).

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Fräulein Prof. L. Meitner für das stete Interesse an dieser Arbeit, sowie Fräulein cand. phil. S. Bramson, Fräulein Dr. N. Feichtinger, Herrn R. Zauner und ganz besonders Herrn cand. phil. N. Riehl für die freundliche Hilfe bei den Szintillationszählungen meinen herzlichsten Dank zu sagen.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie, Abt. Hahn Meitner, März 1926.

[1]) K. Philipp, Naturw. **12**, 511, 1924.

# Über die Dissoziation des Wasserdampfmoleküls.

Von **Hermann Senftleben** und **Ilse Rehren** in Marburg/Lahn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. April 1926.)

**Es werden Versuche beschrieben, aus denen hervorgeht, daß bei Bestrahlung eines Gemisches von Wasserdampf und Quecksilberdampf mit der Resonanzlinie des Quecksilbers durch die Stöße zweiter Art eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen dem Wasserdampf und seinen Dissoziationsprodukten eintritt, und zwar in dem Sinne, daß der Dissoziationsgrad erheblich ansteigt. Dies neue Gleichgewicht ist auch von der anderen Seite zu erreichen, wenn man ein Wasserstoff—Sauerstoffgemisch der Wirkung der Stöße zweiter Art aussetzt. Die Untersuchung der bei der Dissoziation entstehenden Gase zeigt, daß (bei nicht zu intensiver Einwirkung der Strahlung) von Gasen, die nicht in flüssiger Luft zu kondensieren sind, nur reiner Wasserstoff entsteht. — Aus thermochemischen Überlegungen wird gefolgert, daß die Dissoziation des $H_2O$-Moleküls nach der Gleichung $H_2O + U = H + OH$ erfolgt.**

Auf Grund der Ergebnisse der neueren Forschung über die direkte oder indirekte Einwirkung von Strahlungsenergie auf das chemische und physikalische Verhalten der Stoffe ist es möglich geworden, chemische Reaktionen hervorzurufen und zu untersuchen, die sich früher der Untersuchung entzogen. Teilweise handelt es sich um Reaktionen, deren Geschwindigkeit bei bequem erreichbaren Temperaturen zu klein ist, teilweise um solche, die erst bei so hohen Temperaturen, wie sie im Laboratorium nur schwer oder gar nicht erreichbar sind, in merklichem Maße vor sich gehen.

Zu den letzteren gehört z. B. die in letzter Zeit mehrfach untersuchte[1]) Reaktion:

$$H + H \rightleftarrows H_2.$$

Durch direkte Einwirkung von Strahlung ist eine Beeinflussung dieser Reaktion kaum möglich, da der Wasserstoff nur in schwer zugänglichen Spektralbereichen merklich absorbiert. Auf indirektem Wege jedoch, bei Zuführung der Strahlungsenergie durch Stöße zweiter Art, kann die Reaktion durch Strahlung beeinflußt werden. Diese Methode der Energiezufuhr hat den Vorteil, daß die zugeführte Energie bei Kenntnis der absorbierenden Wellenlänge des die Strahlungsenergie aufnehmenden und übertragenden Gases genau angebbar ist. Nach dieser Methode ist zunächst von Cario und Franck[2]) der Nachweis der Dissoziation des

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921 und **44**, 538, 1922. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924 und **116**, 391, 1925.

[2]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.

Wasserstoffs durch Stöße zweiter Art mit angeregten Quecksilberatomen erbracht worden. Später hat der eine von uns [1]) die Eigenschaften des so erzeugten atomaren Wasserstoffs näher untersucht. Bei diesen Versuchen zeigten sich nun deutliche Unregelmäßigkeiten, falls der untersuchte Wasserstoff nicht vollkommen getrocknet war, sondern merkliche Mengen Wasserdampf enthielt. Dies war der Anlaß, das Verhalten des Wasserdampfes unter der Wirkung von Stößen zweiter Art zu untersuchen [2]).

Es war anzunehmen und ging auch aus der Art der Störungen, welche bei den oben erwähnten Wasserstoffversuchen durch die Anwesenheit von Wasserdampf auftraten, hervor, daß die Wirkung der Stöße zweiter Art auf die Wasserdampfmoleküle im wesentlichen in einer Dissoziation derselben bestehen würde. Näheres war zunächst hierüber nicht auszusagen, da betreffs der Wasserdampfdissoziation genauere Angaben nur über die Gesamtreaktion

$$H_2 + \frac{O_2}{2} = H_2O + 58\,\text{kcal}$$

vorlagen. Es war darum zunächst zweifelhaft, welche Energie zu der Beeinflussung des Wasserdampfmoleküls erforderlich sein würde. Da aber bei den Versuchen mit Wasserstoff, bei denen sich eine Wirkung des Wasserdampfes gezeigt hatte, zur Energieaufnahme Quecksilberdampf benutzt wurde, haben wir diesen auch bei den vorliegenden Untersuchungen verwandt.

Als Untersuchungsmethode diente die von dem einen von uns früher angegebene Methode [3]) der Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gases. Das von uns benutzte Meßgefäß war aus Quarzglas und enthielt einige Tropfen Quecksilber, so daß die hineingebrachten Gase sich stets mit Quecksilberdampf sättigen konnten. An dem Meßgefäß war ein Ansatzrohr angeschmolzen, in welches Wasser gebracht wurde. Durch Eintauchen dieses Rohres in Bäder verschiedener Temperatur konnten verschiedene Wasser-

[1]) H. Senftleben, ZS. f. Phys. **33**, 871, 1925.

[2]) Über einen Teil der Resultate der vorliegenden Untersuchungen wurde in den Sitzungen des Gauvereins Hessen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 18. Juli 1925 und am 23. Januar 1926 berichtet. Nachträglich gelangten einige kurze Mitteilungen über ähnliche Untersuchungen aus amerikanischen Zeitschriften (A. Mitchell, Proc. Nat. Ac. Wash. **11**, 459, 1925) zu unserer Kenntnis. — Um einen weiteren Beitrag zur Frage der Wasserdampfdissoziation zu liefern, veröffentlichen wir die Resultate unserer Untersuchungen, soweit sie fertig vorliegen. Die Arbeiten werden weitergeführt und wir werden in einer späteren Mitteilung darauf zurückkommen.

[3]) H. Senftleben, ZS. f. Phys. **32**, 922, 1925.

dampfdrucke im Gefäß erzeugt werden. Das zur Untersuchung verwandte Wasser wurde erst nach mehrmaligem Destillieren in hochevakuierter Apparatur in das Ansatzrohr kondensiert. Dies wurde in den meisten Fällen auf $0^0$ gehalten, so daß der Wasserdampfdruck im Meßgefäß meist 4,6 mm betrug. Die Reinigung der Apparatur wurde so weit getrieben, daß nach Einfrieren des Wasserdampfes in flüssige Luft und Abstellen der Pumpen der an einem Mac Leodschen Manometer abgelesene Druck etwaiger Fremdgase längere Zeit unter $10^{-5}$ mm blieb.

Als Lichtquelle diente eine wassergekühlte Quarzglasquecksilberlampe, bei der durch Einschalten eines Magnets der Stromfaden an die Wand gedrückt und dadurch Selbstumkehr der Linien weitgehend verhindert werden konnte.

Bei Bestrahlung des Wasserdampfes mit dem Lichte der Quecksilberlampe zeigte sich sofort eine deutliche Zunahme des Wärmeleitvermögens des Dampfes, die auf eine Dissoziation desselben hindeutete. Im Gegensatz zu dem beim Wasserstoff beobachteten Effekt der Zunahme des Wärmeleitvermögens bei eintretender Dissoziation, welcher nach Aufhören der Bestrahlung zurückging, war das letztere hier nicht der Fall.

Dies ist in vollständiger Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den Dissoziationsprodukten des Wasserdampfes bei Zimmertemperatur so klein ist, daß jede Mischung praktisch stabil erscheint.

Aus diesem Grunde war es auch möglich, die Dissoziationsprodukte vom Wasserdampf zu trennen. Wurde nämlich nach der Bestrahlung an das Meßgefäß flüssige Luft gebracht, so zeigte jetzt das Mac Leod eine gewisse Menge von Gas an, das sich nicht in flüssiger Luft kondensierte und also durch die Dissoziation des Wasserdampfes entstanden war. Durch mehrmaliges Bestrahlen gelang es, die Menge des so entstandenen Gases zu vermehren.

Nachdem auf diese Weise gezeigt war, daß durch die Stöße zweiter Art eine merkliche Dissoziation des Wasserdampfes bewirkt wurde, die also einer starken Verschiebung des Wasserdampfgleichgewichtes zugunsten der Dissoziationsprodukte entsprach, erhob sich die Frage, wieweit diese Verschiebung fortschreiten würde. Um zunächst festzustellen, ob praktisch vollkommene Dissoziation erreichbar wäre, oder ob das neue Gleichgewicht bei mittleren Werten des Dissoziationsgrades läge, wurde Wasserstoff und Sauerstoff, in äquivalenten Mengen gemischt, in das Meßgefäß gebracht. Vorher wurde das Gemisch durch $P_2O_5$ und flüssige Luft nach Möglichkeit getrocknet.

Bei Bestrahlung dieses, natürlich auch mit Quecksilberdampf gesättigten, Gemisches zeigte sich eine sehr starke Abnahme der Wärmeleitfähigkeit. Diese deutete auf eine Assoziation der Gase hin, d. h. in diesem Falle eine Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs. Gleichzeitig trat eine Druckabnahme ein, die bei Heranbringen von flüssiger Luft an das Meßgefäß noch erheblich stärker wurde. Auch dies Ergebnis weist auf die Bildung von Wasserdampf, bei der ja eine Druckabnahme eintreten muß, hin. Die weitere Druckabnahme ist dann auf Kondensation desselben zurückzuführen und geht auch beim Entfernen der flüssigen Luft wieder zurück.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß das Gleichgewicht unter der Wirkung von Stößen zweiter Art nicht in der Nähe völliger Dissoziation des Wasserdampfes, sondern bei mittleren Werten des Dissoziationsgrades liegt. Es ist uns auch bereits gelungen, in einigen Fällen die Lage des Gleichgewichtes festzulegen; jedoch sind darüber noch weitere Versuche im Gange, über die wir hoffen, bald berichten zu können.

Nachdem der Nachweis der Dissoziation des Wasserdampfes erbracht war, wurden zunächst die Dissoziationsprodukte einer näheren Untersuchung unterworfen. Um diese Gase von dem Wasserdampf zu trennen, wurde dieser nach der Bestrahlung in der schon mehrfach besprochenen Weise mit flüssiger Luft ausgefroren. Die geringen zurückbleibenden Gasmengen — der Druck derselben betrug nach einer Bestrahlung[1]) im besten Falle $10^{-4}$ mm — auf chemischem Wege zu identifizieren, erschien aussichtslos. Wir versuchten darum, dies Ziel durch Messung der Wärmeleitfähigkeit zu erreichen. Um zunächst zu entscheiden, ob die Messung dieser Größe bei den in Frage kommenden Drucken mit genügender Genauigkeit eine Entscheidung über die Natur der Gase zuließ, wurde Sauerstoff, Wasserstoff und Knallgas nacheinander in das Meßgefäß geleitet und der Energieverlust des Meßdrahtes bei den in Betracht kommenden Drucken gemessen. Es zeigte sich dabei, daß die Unterschiede des Wärmeleitvermögens der einzelnen Gase so stark hervortraten, daß eine sichere Unterscheidung möglich war. Es ist dies aus den beiden für Wasserstoff und Knallgas geltenden Kurven (ausgezogen) in Fig. 1 zu erkennen, welche die Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens vom

[1]) Daß jede Bestrahlung nur so geringe Gasmengen ergibt, liegt daran, daß nur ein kleiner Teil der zur Untersuchung benutzten Gasmenge der Wirkung der Strahlung ausgesetzt werden konnte und die Diffusionsgeschwindigkeit bei den verwandten Drucken sehr klein war. Es mußte darum durch kurzes Ausfrieren zwischen zwei Bestrahlungen für gründliche Mischung der Gase gesorgt werden.



Druck wiedergeben. Nachdem derartige Kurven festgelegt waren, wurde das Wärmeleitvermögen des bei der Dissoziation entstandenen Gases gemessen, und zwar nach mehr oder minder langer Bestrahlung, d. h. bei verschiedenen Drucken. Die Tabelle 1 gibt die Resultate einer solchen Meßreihe an. In Fig. 1 sind dieselben graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

| Druck $\times 10^{-4}$ mm | Wärmeleitvermögen (willkürliche Einheiten) von | | |
|---|---|---|---|
| | Knallgas | Wasserstoff | durch Dissoziation entstandenes Gas |
| 1,9 | 131,9 | 132,8 | 132,0 |
| 5,9 | 138,0 | 140,5 | 140,0 |
| 8,0 | 141,2 | 144,7 | 145,0 |
| 11,0 | 145,7 | 150,0 | 150,0 |
| 14,5 | 151,0 | 156,9 | 157,0 |
| 19,0 | 158,0 | 165,5 | 168,5 |
| 20,0 | 159,4 | 167,0 | 169,5 |
| 32,0 | 178,0 | 190,0 | 191,0 |

Man erkennt deutlich, daß das Dissoziationsprodukt Wasserstoff ist. Die Abweichungen von den am Wasserstoff gemessenen Werten liegen meist innerhalb der Meßgenauigkeit. Diese Bestimmung ist wegen des Extremwertes, den der Wasserstoff bezüglich seiner Wärmeleitung einnimmt, eindeutig; denn kein anderes Gas und keine Verunreinigung kann derartig große Werte des Wärmeleitvermögens erreichen, da ihr Molekulargewicht stets größer als das des Wasserstoffs sein würde.

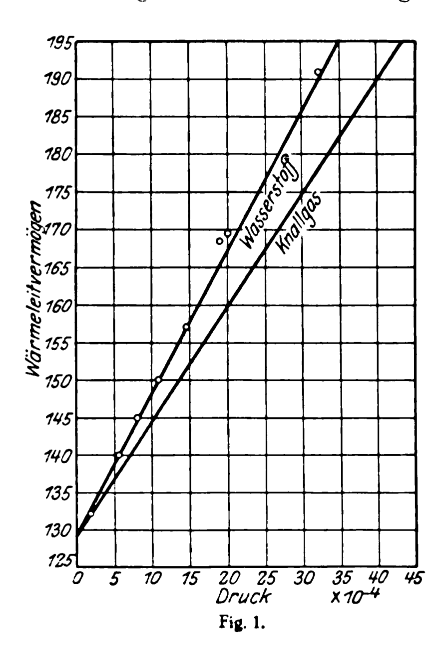


Fig. 1.

Das Ergebnis, daß gar kein oder nur wenig Sauerstoff auftritt, ruft die Frage nach dem Verbleib desselben hervor. Starke Adsorption an den Gefäßwänden kann nicht in Frage kommen, da solche bei Füllung mit Sauerstoff nicht merkbar festgestellt werden konnte. Atomarer Sauerstoff wird wegen der geringen zur Verfügung stehenden Energien (vgl. S. 536) kaum mitwirken können. Eine Verbindung des

Sauerstoffs mit irgendwelchen Verunreinigungen kann nicht das Fehlen derartig großer Mengen erklären, die gebunden werden müßten um die obigen Resultate deuten zu können. Eine andere Möglichkeit wäre die, daß der Sauerstoff mit den reichlich vorhandenen Quecksilberatomen eine Verbindung einginge. Dann müßten aber dieselben allmählich verbraucht werden. Dies ist jedoch, wie durch eingehende Versuche, auf die wir später noch näher eingehen werden, nachgewiesen worden ist, nicht der Fall.

Eine andere bisher nicht zu widerlegende Deutung der Versuchsergebnisse ist die, daß die Dissoziation des Wasserdampfmoleküls bei den geringen Strahlungsintensitäten nicht in Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt, sondern gemäß der Gleichung

$$2\,H_2O = H_2 + H_2O_2$$

in Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd [1]). Das letztere kondensiert sich in der flüssigen Luft, so daß Wasserstoff zurückbleibt. Es ist aber infolge der äußerst geringen Mengen, die hier im Höchstfall auftreten, bisher nicht gelungen, das Wasserstoffsuperoxyd auf chemischem Wege nachzuweisen. Ein anderer Nachweis kommt hier kaum in Betracht.

Weiterhin wurde, wie eben bereits erwähnt, eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um festzustellen, welche Rolle der Quecksilberdampf bei den Vorgängen spielt, speziell ob er irgendwelche Reaktionen mit den anderen im Meßgefäß befindlichen oder entstehenden Gasen eingeht. Da es sich als unmöglich erwies, aus Gefäßen, in denen einmal Quecksilber gewesen war, dasselbe vollkommen zu entfernen, zumal sie nicht überall, der unvermeidlichen Kittstellen wegen, beim Evakuieren erhitzt werden konnten, wurden zu diesen Versuchen vollkommen neue Quarzgefäße verwendet. Nach sorgfältigem Evakuieren und Spülen mit Wasserdampf wurde in diese unter möglichster Vermeidung jeglicher Spur von Quecksilberdampf Wasser hineindestilliert. Beim Bestrahlen dieses von Quecksilberdampf weitgehend freien Wasserdampfes zeigte sich gar kein oder manchmal nur ein sehr kleiner Effekt der Dissoziation. Er betrug im Höchstfall nur einige Prozente des bei Anwesenheit von Quecksilberdampf beobachteten Effektes. Wurde aber Quecksilberdampf in das Gefäß gelassen, so trat sofort der Effekt wieder in alter Stärke auf. Nach Auspumpen und Entfernen des Quecksilberdampfes ging er wieder zurück. Dieses Ergebnis ist ein Beweis, daß die nachgewiesene Einwirkung der Strahlung wirklich auf Stößen zweiter Art beruht. Zur weiteren Sicher-

[1]) Bei Bestrahlung von flüssigem Wasser sind von Tian (C. R. **152**, 1012, 1911). Spuren von Wasserstoffsuperoxyd und Wasserstoff nachgewiesen worden.



stellung dieses Resultates wurde in den Strahlengang zwischen Lampe und Reaktionsraum ein Quarzgefäß geschaltet, das in einem Ansatzrohr einen Tropfen Quecksilber enthielt, sonst aber soweit wie möglich evakuiert war. Der in diesem Gefäß befindliche Quecksilberdampf von etwa $10^{-3}$ mm Druck absorbiert nur den innersten Teil der Quecksilberresonanzlinie. Dies genügt aber, wie wir feststellten, um jede Einwirkung der Strahlung zum Verschwinden zu bringen. Wurde der Quecksilberdampf in dem Ansatzrohr durch flüssige Luft kondensiert, so trat sofort wieder die Wirkung der Bestrahlung hervor.

Durch den auf diese Weise erbrachten Nachweis, daß der Quecksilberdampf das Wesentliche für das Zustandekommen der Dissoziation sei, und daß man es nur mit einer Wirkung der Resonanzlinie des Quecksilberdampfes zu tun hat, ist gezeigt, daß die von uns beschriebene Einwirkung der Strahlung auf den Wasserdampf gänzlich anderer Art ist als bei früheren Untersuchungen von Coehn[1]), der ebenfalls die Einwirkung von Strahlung auf Wasserdampf untersucht hat. Die bei seinen Untersuchungen durch lange Lichteinwirkung hervorgerufenen Änderungen der Gaszusammensetzung sind wahrscheinlich auf direkte Absorption des Lichtes im Wasserdampf zurückzuführen, der in den Emissionsgebieten der Quecksilberlampe eine Reihe von Banden besitzt. Daß Stöße zweiter Art bei seinen Versuchen nicht oder nur in ganz geringem Maße mitgespielt haben, ist aus seiner Versuchsanordnung zu entnehmen.

Denn die von Coehn benutzte Quecksilberlampe muß schon nach wenigen Sekunden eine derartige Selbstumkehr der Linien aufgewiesen haben, daß eine Anregung der Resonanzlinie nicht mehr möglich gewesen sein kann. Außerdem ist die Anwesenheit von Quecksilberdampf im Reaktionsraum nach den Angaben von Coehn über seine Versuchsanordnung unwahrscheinlich, in einigen Fällen sogar ausgeschlossen. Wir haben die von Coehn beschriebenen und genau untersuchten Einwirkungen der Strahlung bei uns nicht nachweisen können, vermutlich, weil sie von erheblich kleinerer Größenordnung sind als die Wirkungen der Stöße zweiter Art. Die von den letzteren hervorgerufene Reaktion ging in wenigen Sekunden vor sich, während die Coehnschen Versuche viel länger bei ganz erheblich intensiverer Bestrahlung, als sie bei unserer Versuchsanordnung möglich war, durchgeführt wurden. Es handelt sich also um eine von der unsrigen völlig verschiedene Art des Reaktionsvorganges.

---

[1]) A. Coehn, Nernst-Festschrift 1912, S. 136.

Die im vorstehenden wiedergegebenen experimentellen Resultate versetzen uns in die Lage, Aussagen über die Art der Zerlegung des Wassermoleküls zu machen. Diese ist auf verschiedene Weise denkbar, und zwar gemäß folgender Gleichungen:

$$H_2O + U = H + H + O, \tag{1}$$

$$H_2O + U = H_2 + O, \tag{2}$$

$$H_2O + U = H + OH. \tag{3}$$

Die zur Verfügung stehende Energie $U$ ist bei unseren Versuchen gleich der Resonanzenergie des Quecksilbers. Entsprechend der Linie 2537 Å.-E. beträgt diese 112 kcal. Die zweite Resonanzlinie des Quecksilbers bei 1849 Å.-E. übt keinen merklichen Einfluß aus; denn durch Einschalten einer Kalkspatplatte in den Gang der Lichtstrahlen wurde die Einwirkung der Strahlung nur wenig geschwächt, ein Zeichen, daß die genannte Linie, die vom Kalkspat fast völlig absorbiert wird, für die Wirkung der Strahlung nur wenig in Frage kommt.

Würde die Dissoziation nach Gleichung (1) erfolgen, so wäre folgender Kreisprozeß denkbar:

$$\begin{array}{ccc} H_2O & \xrightarrow{+112} & H + H + O \\ -58 \uparrow & & \downarrow -2D_H \\ H_2 + O_2/2 & \xleftarrow[-D_O]{} & H_2 + O \end{array}$$

$2D_H$ bzw. $2D_O$ ist die Dissoziationswärme des Wasserstoffs bzw. des Sauerstoffs. Der Wert von 58 kcal entspricht der Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu Wasserdampf. Der Kreisprozeß ergibt die Gleichung:

$$112 - 2D_H - 58 = D_O.$$

Mit einem Werte von 80 kcal für $2D_H$ (vgl. S. 538) ergibt sich ein negativer unmöglicher Wert für die Dissoziationswärme des Sauerstoffs.

Führt man den analogen Kreisprozeß entsprechend Gleichung (2) durch, so wird:

$$112 - D_O - 58 = 0 \quad \text{und} \quad 2D_O = 108\,\text{kcal}.$$

Ein so niedriger Wert der Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls erscheint nach allen unseren bisherigen Kenntnissen [1]) ausgeschlossen.

Es bleibt also als möglicher Reaktionsverlauf nur der entsprechend Gleichung (3):

$$H_2O + U = H + OH. \tag{3}$$

[1]) Vgl. z. B. A. Eucken, Ann. d. Chem. **440**, 111, 1924.

Dabei ist der Wert von 112 kcal ein oberer Grenzwert von $U$. Es ist durchaus möglich, daß $U$ auch einen geringeren Wert hat. Jedoch ist aus den in der folgenden Arbeit wiedergegebenen Überlegungen zu entnehmen, daß der wahre Wert nicht allzu weit von 112 kcal entfernt sein wird.

Soweit uns bekannt ist, liegen über den Wert von $U$ nur theoretische Betrachtungen vor. So hat Eucken [1]) den Wert von 163 kcal errechnet, der mit dem Ergebnis unserer Messungen nicht in Einklang zu bringen ist, wenigstens solange man an der Richtigkeit der Deutung unserer Versuche durch Gleichung (3) festhält.

Andererseits stimmt der von uns bestimmte Wert für die Trennungsarbeit von $H_2O$ in H und OH gut mit der von Grimm [2]) hervorgehobenen Tatsache überein, daß „die vor einem Edelgas stehenden Atome ihre Eigenschaften durch Aufnahme von $a = 1, 2, 3$ oder 4 Wasserstoffatomen derartig verändern, daß die entstehenden Komplexe sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im periodischen System um $a$ Gruppen rechts von ihnen stehenden Elemente ähnlich sind“. Entsprechend diesem Satze muß sich die OH-Gruppe wie ein Halogenatom verhalten.

Nun ist es möglich, die Trennungsarbeit der Halogenwasserstoffe in ungeladene Atome aus bekannten thermochemischen Daten zu berechnen. Dies kann entweder durch einen Kreisprozeß:

Halogenwasserstoff → Halogen- und Wasserstoffatome → Halogen- und Wasserstoffmoleküle → Halogenwasserstoff

oder durch einen Kreisprozeß:

Halogenwasserstoff → Halogen- und Wasserstoffatome → Halogen- und Wasserstoffionen → Halogenwasserstoff

geschehen. Im ersten Falle gehen die Bildungswärmen der Halogenwasserstoffe und die Dissoziationswärmen der Halogene und des Wasserstoffs in die Rechnung ein; im zweiten Falle ist die Kenntnis der Ionisierungsenergien (zur Dissoziation in Ionen) der Halogenwasserstoffe, der Ionisierungsenergie des Wasserstoffs (zur Abspaltung eines Elektrons) sowie der Elektronenaffinität der Halogene erforderlich. Alle diese Werte sind in der für unsere Zwecke genügenden Genauigkeit bekannt [3]). Benutzt

---

[1]) Vgl. z. B. A. Eucken, Ann. d. Chem. **440**, 111, 1924.

[2]) H. G. Grimm, ZS. f. Elektrochem. **31**, 474, 1925.

[3]) Vgl. z. B. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 750—752. Leipzig, Teubner, 1923.

man die von Born angegebenen Werte für die Elektronenaffinität der Halogene, so ergeben sich auf beiden Wegen gut übereinstimmende Werte, falls man die Dissoziationswärme des Wasserstoffs mit 80 kcal ansetzt. Bei Verwendung der neuesten von Angerer und Müller[1]) angegebenen Werte der Elektronenaffinität muß, um Übereinstimmung zu erzielen, der Wert von $2\,D_H$ um 10 bis 15 kcal erniedrigt werden. Da eine Entscheidung über den Wert von $2\,D_H$ noch nicht zu treffen ist, wird hier und in der folgenden Arbeit mit $2\,D_H = 80$ kcal gerechnet werden. Der Unterschied ist für die vorliegenden Überlegungen belanglos. Die Berechnung ergibt folgende Resultate:

$$\mathrm{HCl} + 89 = \mathrm{H} + \mathrm{Cl},$$
$$\mathrm{HBr} + 75 = \mathrm{H} + \mathrm{Br},$$
$$\mathrm{HJ} + 59 = \mathrm{H} + \mathrm{J},$$

d. h. die Trennungsarbeiten der Halogenwasserstoffe sind durchaus in der Größenordnung gelegen, daß man durch die Resonanzenergie des Quecksilbers (112 kcal) eine Aufspaltung in Atome erwarten kann. Daß diese Energie nach unseren Versuchen auch zur Trennung des $H_2O$-Moleküls in H und OH ausreicht, steht also mit dem oben angeführten Satze, nach dem die OH-Gruppe sich wie ein Halogen verhalten muß, in gutem Einklang.

In der folgenden Arbeit wird noch näher auf diese Fragen eingegangen werden.

Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Überlassung von Mitteln, aus denen ein Teil der benutzten Apparate beschafft wurde.

Marburg/Lahn, Physik. Institut der Universität, März 1926.

---

[1]) E. v. Angerer und A. Müller, Phys. Zeitschr. **26**, 643, 1925.

# Zur Frage der Elektronenaffinität des Sauerstoffs.

Von **Hermann Senftleben** in Marburg/Lahn.

(Eingegangen am 3. April 1926.)

Auf Grund der Ergebnisse der vorigen Arbeit werden die Energien berechnet, die zur Trennung der Verbindung der Alkalihydroxyde und des Wassers sowohl in Atome wie auch in Ionen erforderlich sind. Es bestätigt sich der von Grimm aufgestellte Verschiebungssatz für die Elemente am Periodenende, und es ergibt sich gute Übereinstimmung mit den aus der von Hund durchgeführten Theorie folgenden Werten. Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse dieser Theorie gelingt es, die Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms für die beiden aufgenommenen Elektronen einzeln zu berechnen. Die Arbeit zur Abtrennung eines Elektrons erweist sich als negativ, während die zur Abtrennung des zweiten erforderliche Arbeit positiv ist. Die gesamte Elektronenaffinität ist Null oder schwach negativ, je nach dem Werte der Dissoziationswärme des Sauerstoffs, über die einige Aussagen gemacht werden können.

In der vorangehenden Arbeit ist eine Reihe von Versuchen beschrieben worden, die ihre zwangloseste Deutung durch die Annahme erfahren, daß die Resonanzenergie des Quecksilberdampfes (112 kcal) ausreicht, um eine Zerlegung des Wasserdampfmoleküls zu bewirken, und zwar entsprechend der Gleichung:

$$H_2O + 112 = H + OH.$$

Der Wert von 112 kcal ist dabei eine obere Grenze der fraglichen Wärmetönung $U$, die allerdings, wie aus den folgenden Überlegungen hervorgeht, nicht sehr weit von dem wahren Werte abweichen wird.

Durch Kenntnis dieses Wertes ist man nun in der Lage, eine Reihe anderer Wärmetönungen, die für unsere Ansichten über den Aufbau der Atome von gewisser Bedeutung sind, zu berechnen. Zunächst bestätigt sich in weitgehendem Maße der von Grimm[1]) ausgesprochene Satz von der Verschiebung der Eigenschaften der am Periodenende stehenden Elemente durch Aufnahme von H-Atomen; ferner gelingt es, über die Energieverhältnisse bei der Aufnahme der beiden zur Ionisierung des Sauerstoffatoms erforderlichen Elektronen einige Aussagen zu machen.

In dem Kreisprozeß:

$$\begin{array}{ccc} H_2O & \xrightarrow{\quad +112 \quad} & H + OH \\ -R \uparrow & & \downarrow +D_{OH} \\ H_2 + O_2/2 & \xleftarrow[\; -D_0 - 2D_H \;]{} & H + H + O \end{array}$$

---

[1]) H. G. Grimm, ZS. f. Elektrochem. **31**, 474, 1925; Näheres am Ende der vorigen Arbeit.

bedeutet $D_{OH}$ die Arbeit, die zur Trennung der OH-Gruppe in ein O- und ein H-Atom erforderlich ist; $2\,D_O$ bzw. $2\,D_H$ ist die Dissoziationsenergie für ein Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmolekül; $R$ ist die Verbrennungswärme eines Moleküls $H_2$ mit $O_2/2$ zu Wasserdampf. Benutzt man für $2\,D_H$ den Wert[1]) 80 kcal, für $R$ den Wert 58 kcal[2]), so folgt aus dem Kreisprozeß die Beziehung:

$$D_{OH} - D_O = 26 \text{ kcal.}$$

Durch Kenntnis dieses Wertes ist die Berechnung der Trennungsarbeit der Alkalihydroxyde in das Alkaliatom und die OH-Gruppe ermöglicht. Man benutzt dazu folgenden Kreisprozeß:

$$\begin{array}{ccccc}
KOH & \xrightarrow{+X} & K + OH & \xrightarrow{+D_{OH}} & K + O + H \\
\uparrow {\scriptstyle +S_{KOH}} & & & & \downarrow {\scriptstyle -D_O,\ -D_H} \\
KOH_{fest} & \xleftarrow[-Q]{} & K_{fest} + O_2/2 + H_2/2 & \xleftarrow[-S_K]{} & K + O_2/2 + H_2/2
\end{array}$$

Hierbei ist $X$ die gesuchte Trennungswärme, $S_K$ bzw. $S_{KOH}$ die Sublimationswärme (Schmelzwärme + Verdampfungswärme) von K bzw. KOH, und $Q$ ist die Bildungswärme des festen KOH aus den Elementen. Dann ergibt der Kreisprozeß die Gleichung:

$$X + D_{OH} - D_O = 130 \text{ kcal}$$ [3])

oder mit dem oben berechneten Werte $D_{OH} - D_O = 26$ kcal

$$X = 104 \text{ kcal.}$$

Ganz analog folgt für die Trennungswärme von NaOH der Wert 110 kcal.

In Tabelle 1 sind diese Werte eingetragen neben den Werten der Trennungsarbeiten der entsprechenden Alkalihalogenide[4]) und Halogenwasserstoffe[5]).

Tabelle 1.

| | OH | Cl | Br | J |
|---|---|---|---|---|
| H . . . . . . . | 112 | 89 | 75 | 59 |
| K . . . . . . . | 104 | 104 | 97 | 80 |
| Na . . . . . | 110 | 101 | 94 | 75 |

[1]) Vgl. S. 538.

[2]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl.

[3]) Werte nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl.

[4]) Aus dem Kreisprozeß: Alkalihalogen (fest) → Alkalihalogen (Dampf) → Alkali- und Halogenatom → Alkalimetall und Halogenmolekül → Alkalihalogen (fest).

[5]) Betreffend Berechnung dieser Werte vgl. den Schluß der vorstehenden Abhandlung.

Aus den Angaben dieser Tabelle geht wieder die Übereinstimmung in dem Verhalten der OH-Gruppe und der Halogene hervor. Am nächsten scheint die OH-Gruppe dem Cl zu kommen, worauf auch Hund[1]) betreffs anderer Eigenschaften hingewiesen hat. Hierin ist eine gute Bestätigung des von Grimm aufgestellten und durch zahlreiche experimentelle Belege gestützten Verschiebungssatzes, nach dem sich ja die OH-Gruppe wie ein Halogen, und zwar wie das Chlor verhalten muß, zu sehen.

Gibt man nun die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes zu und überträgt dementsprechend auch andere Eigenschaften der Halogene, speziell des Chlors, auf die OH-Gruppe, so läßt sich durch einige Kreisprozesse eine Reihe von interessanten Wärmetönungen bestimmen. Der für die weiteren Überlegungen nötige Wert, den wir demgemäß von den Halogenen übernehmen wollen, ist der Wert der Elektronenaffinität der OH-Gruppe.

Diese Größe ist ja allerdings auch für die Halogene noch nicht völlig mit Sicherheit festgelegt; jedoch können wir mit der für unsere Überlegungen erforderlichen Genauigkeit für Chlor den Wert 86 kcal[2]) annehmen, und diesen Wert als auch für die OH-Gruppe gültig ansetzen.

Berechnung der Dissoziationsarbeit des Wasserdampfes und der Alkalihydroxyde in die **Ionen**. In dem folgenden Kreisprozeß bedeuten $E_{\mathrm{OH}}$ die Elektronenaffinität der OH-Gruppe, $I_{\mathrm{K}}$ die Ionisierungsarbeit für Kaliumdampf und $Y$ die gesuchte Dissoziationsarbeit. $X$ hat dieselbe Bedeutung wie oben.

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{KOH} & \xrightarrow{+Y} & \mathrm{K^+ + OH^-} \\ {\scriptstyle -X}\nwarrow & & \swarrow {\scriptstyle -I_{\mathrm{K}},\ +E_{\mathrm{OH}}} \\ & \mathrm{K + OH} & \end{array}$$

Hieraus folgt:

$$Y = X + I_{\mathrm{K}} - E_{\mathrm{OH}} = X + 99 - 86 = 117 \text{ kcal}.$$

Analog folgt für NaOH der Wert 141 kcal.

Der analoge Kreisprozeß ist für die Zerlegung des Wasserdampfes möglich; an die Stelle der Energie $X$ tritt der in der vorigen Arbeit bestimmte Wert von 112 kcal, und an die Stelle von $I_{\mathrm{K}}$ tritt $I_{\mathrm{H}}$, die Ionisierungsenergie des Wasserstoffs (310 kcal).

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **32**, 16, 1925.

[2]) Vgl. die Ausführungen am Schluß der vorigen Arbeit über die Werte der Elektronenaffinität der Halogene und die Dissoziationswärme des Wasserstoffs.

Dann ergibt sich für die Trennungsarbeit $V$ des $H_2O$-Moleküls in $H^+$ und $OH^-$ der Wert:

$$V = 336 \text{ kcal}.$$

Diese Ergebnisse sind zusammen mit den entsprechenden Wärmetönungen für die Alkalihalogenide[1]) und die Halogenwasserstoffe[2]) in Tabelle 2 eingetragen.

Tabelle 2.

| | $OH^-$ (ber.) | $Cl^-$ (gem.) | $Br^-$ (gem.) | $J^-$ (gem.) |
|---|---|---|---|---|
| $H^+$ . . . . . | 336 | 313 | 300 | 290 |
| $K^+$ . . . . . | 117 | 117 | 112 | 102 |
| $Na^+$ . . . . . | 141 | 131 | 126 | 114 |

Diese Tabelle zeigt zunächst wieder die weitgehende Übereinstimmung der Eigenschaften der OH-Gruppe und der Halogene, von denen wieder das Chlor ihr am nächsten kommt[3]). Ferner können aber die Werte der ersten Spalte mit denen verglichen werden, welche in letzter Zeit auf theoretischem Wege von Hund[4]) gewonnen worden sind. Dieser hat, auf Grund der Annahme der Polarisierbarkeit der Ionen, Modelle der in Frage kommenden Moleküle entwickelt, aus denen die Arbeit, die zur Abtrennung der einzelnen Ionen erforderlich ist, berechnet werden kann. Hund erhält für die Arbeit der Trennung der $H_2O$-Molekel in ein $H^+$-Ion und ein $OH^-$-Ion den Wert von 370 kcal. Der in obiger Tabelle für die gleiche Arbeit angegebene Wert von 336 kcal fällt durchaus innerhalb der Genauigkeit der Hundschen Rechnungen mit diesen zusammen. Das gleiche gilt von den Werten für die Alkalihydroxyde, die nach Hund 130 kcal für KOH und 150 kcal für NaOH betragen, während die Tabelle 117 bzw. 141 kcal angibt. Man kann also bei Berücksichtigung der bei beiden Bestimmungsmethoden auftretenden Fehler durchaus von einer Übereinstimmung der Werte sprechen. Dies Ergebnis berechtigt dazu, auch die anderen hier nicht vergleichbaren Hundschen Werte zu weiteren Überlegungen heranzuziehen.

[1]) F. Hund, a. a. O., S. 17; vgl. auch M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 406, 1924.

[2]) P. Knipping, ZS. f. Phys. **7**, 337, 1921 und J. Franck, ebenda **11**, 160, 1922.

[3]) Der sämtlichen Rechnungen zugrunde liegende Wert von 112 kcal für die Trennungsarbeit von $H_2O$ in H und OH ist ein oberer Grenzwert. Entsprechend sind alle daraus berechneten Zahlen Grenzwerte. Liegt der wahre Wert etwas unterhalb von 112 kcal, so wird die Übereinstimmung in den meisten Fällen noch etwas besser.

[4]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925 und **32**, 1, 1925.

Hierzu ist vor allem der Wert der Energie erforderlich, die nötig ist, um das zweite $H^+$-Ion vom $OH^-$-Ion abzutrennen. Dieser scheint mir der Art seiner Ableitung nach[1]) mit geringeren Ungenauigkeiten behaftet zu sein als der oben besprochene Wert der Abtrennungsarbeit des ersten $H^+$-Ions. Bei den Rechnungen werde ich ihn mit $Z$ bezeichnen und als Zahlenwert den von Hund angegebenen Wert von 550 kcal benutzen. Weiterhin wird der Energiebetrag gebraucht werden, der nötig ist, um die ungeladene OH-Gruppe in ein $H^+$-Ion und ein $O^-$-Ion zu spalten. Dieser läßt sich nach den Hundschen Vorstellungen berechnen, wenn man berücksichtigt, daß das $O^-$-Ion durch Vergrößerung des $F^-$-Ions entsteht, ohne daß wie bei dem $O^{--}$-Ion gleichzeitig eine Ladungsvermehrung erfolgt. Die von mir analog den Hundschen Überlegungen durchgeführte Berechnung des Potentialverlaufs für das $O^-$-Ion ergibt dann einen Wert von etwa 260 kcal für die Abtrennung des $H^+$-Ions aus der ungeladenen OH-Gruppe. Bei den folgenden Rechnungen wird er mit $W$ bezeichnet werden.

Zur Berechnung der Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms für ein Elektron, d. h. der Arbeit, welche notwendig ist, um ein Elektron vom $O^{--}$-Ion zu entfernen (im folgenden mit $E_1$ bezeichnet), kann folgender Kreisprozeß dienen:

$$H_2O \xrightarrow{+V} H^+ + OH^- \xrightarrow{+Z} H^+ + H^+ + O^{--}$$
$$\xrightarrow{-I_H,\ +E_1} H + H^+ + O^- \xrightarrow{-W} H + OH \xrightarrow{-U} H_2O$$

$V = 336$ (siehe Tabelle 2). $I_H$ Ionisierungsarbeit des Wasserstoffs $= 310$ kcal, $U = 112$ (siehe Tabelle 1).

Es ergibt sich: $E_1 = U + W + I_H - V - Z = -204$ kcal, d. h. ein stark negativer Wert. Es wird also beim Entfernen eines Elektrons vom $O^{--}$-Ion eine sehr beträchtliche Arbeit frei; oder: es ist eine große Arbeit erforderlich, um an ein einfach geladenes $O^-$-Ion ein zweites Elektron heranzubringen.

Zur Berechnung der entsprechenden Arbeit ($E_2$) für das andere Elektron dient folgender Kreisprozeß:

$$H_2O \xrightarrow{+U} H + OH \xrightarrow{+W} H + H^+ + O^-$$
$$\xrightarrow{-I_H,\ +E_2} H + H + O \xrightarrow{-2D_H - D_O} H_2 + O_2/2 \xrightarrow{-R} H_2O$$

[1]) Hauptsächlich, weil die Gestalt der Molekel noch nicht in die Rechnung eingeht.

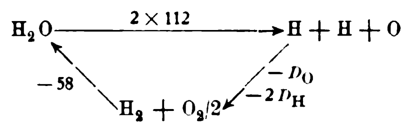
Aus ihm folgt: $E_2 - D_O = 76$ kcal.

Da $E_1 = -204$ kcal war, so ergibt sich, wenn $E$ die gesamte Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms ist,

$$D_O - E = 128 \text{ kcal.}$$

Born und Gerlach[1]) haben aus der Gitterenergie des MgO-Gitters den Wert $118 \pm 31$ kcal erhalten. Aus den Rechnungen von Hund an $H_2O$ folgt ein Wert von 157 kcal; aus denen für die Alkalihydroxyde ein Wert von 130 kcal.

Um zu dem Werte von $E_2$ zu gelangen, ist die Kenntnis der Dissoziationswärme des Sauerstoffs erforderlich. Um aus den vorliegenden Überlegungen zu einem Werte für diese Wärmetönung zu gelangen, müßte die Arbeit bekannt sein, die nötig ist, um das zweite H-Atom aus der OH-Gruppe zu entfernen. Man kann annehmen, daß sie von der gleichen Größenordnung sein wird, wie die zur Abtrennung des ersten H-Atoms aus dem HOH-Molekül[2]). Denn es ist zu berücksichtigen, daß bei der Trennung des ersten H-Atoms von der OH-Gruppe bereits die eine Ladung des $O^{--}$-Ions neutralisiert worden ist. Aus diesem Grunde ist auch bei dem analogen Vorgang der Trennung des $H_2O$-Moleküls in die Ionen die Abtrennungsarbeit eines $H^+$-Ions vom $H_2O$-Molekül von derselben Größenordnung, wie die entsprechende Arbeit der Abtrennung des zweiten $H^+$-Ions von der ungeladenen OH-Gruppe. Setzen wir also die Arbeit zur Abtrennung des H-Atoms von der OH-Gruppe ebenfalls gleich 112 kcal (Abtrennungsarbeit des ersten H-Atoms), so erhalten wir aus dem Kreisprozeß:




für $D_O$ den Wert 86 kcal, d. h. für die gesamte Dissoziationswärme des Sauerstoffs den Wert 172 kcal. Dieser liegt durchaus in der Größenordnung, die man nach unseren heutigen Kenntnissen über diese Größe erwartet.

Franck und Grotrian[3]) erhalten aus der Grenzwellenlänge der photochemischen Ozonbildung $2D_O = 162$ kcal. — Eucken berechnet aus dem Temperaturanstieg der spezifischen Wärmen einen erheblich

[1]) M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 433, 1921.
[2]) Die gleiche Annahme macht schon Eucken, Ann. d. Chem. **440**, 119, 1924.
[3]) Angegeben in der erwähnten Arbeit von Born und Gerlach.

größeren Wert von 425 kcal[1]). Infolge der Unsicherheit der zugrunde gelegten Messungen ist diese Zahl nicht als gesichert zu betrachten. Eucken gibt selbst an[2]), daß bei Benutzung anderer experimenteller Daten der Wert sich bis auf ungefähr die Hälfte erniedrigen kann. — Grimm[3]) berechnet aus Elektronenstoßversuchen von Smyth $2\,D_O = 216$ kcal. — In einer eben erschienenen Mitteilung von Sponer[4]) werden eine Reihe neuerer in Amerika bestimmter Werte erwähnt, die zwischen ungefähr 140 und 180 kcal liegen. Der oben berechnete Wert von 172 kcal steht also (innerhalb der bis jetzt möglichen Genauigkeit der Bestimmung von $D_O$) in gutem Einklang mit den anderweitig gefundenen Werten.

Für die Elektronenaffinitäten ergibt sich, wenn man mit einem mittleren Werte von $2\,D_O = 175$ kcal rechnet,

$$E = -40\ \text{kcal},\quad E_1 = -204\ \text{kcal},\quad E_2 = 164\ \text{kcal}.$$

Bei Zugrundelegung etwas anderer Werte für die Dissoziationswärme des Sauerstoffs verändern sich die Zahlen für die Elektronenaffinität etwas; aber es ergibt sich in jedem Falle für die Anlagerung eines Elektrons an das Sauerstoffatom ein positiver Wert, der sich mit dem bei der Anlagerung des zweiten Elektrons ergebenden negativen Werte zu einem Gesamtwert für die Elektronenaffinität zusammensetzt, der schwach negativ oder Null ist.

Ganz analoge Berechnungen sind für das $H_2S$-Molekül durchzuführen. Hier fehlt allerdings die Messung der Energie, die zur Abtrennung des ersten H-Atoms erforderlich ist; aber dafür tritt hier keine unbekannte Dissoziationswärme auf. Wendet man auch hier den Grimmschen Verschiebungssatz an und benutzt man demgemäß als Wert der Elektronenaffinität den des Broms von 86 kcal[5]), so sind unter Benutzung der Hundschen Rechnungen und mit ähnlichen Kreisprozessen, wie sie oben angegeben sind, die Werte von $E_1$ und $E_2$ für das S-Atom zu berechnen. Es ergibt sich:

$$E_1 = -119\ \text{kcal},\quad E_2 = 149\ \text{kcal},$$

also für $E$ der Wert 30 kcal, während nach Born und Gerlach[6]) $E = 45$ kcal ist. Die gute Übereinstimmung folgt aus den Hundschen

[1]) A. Eucken, a. a. O.

[2]) A. Eucken, ZS. f. Elektrochem. **31**, 480, 1925 (Diskussionsbemerkung).

[3]) H. Grimm, a. a. O., S. 478.

[4]) H. Sponer, Naturwissensch. **14**, 275, 1926.

[5]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, S. 752. Vgl. Anm. 2, S. 541.

[6]) M. Born und W. Gerlach, a. a. O.

Rechnungen. Es ergibt sich aber auch hier, daß die Elektronenaffinität für ein Elektron negativ, für das zweite positiv ist. Nur überwiegt beim Schwefel der positive Wert, so daß die gesamte Elektronenaffinität positiv wird.

Die Übertragung der Überlegungen auf das Stickstoffatom ist sehr unsicher, da ein großer Teil der experimentellen und theoretischen Grundlagen fehlt. Immerhin ist so viel zu sagen, daß auch beim N-Atom die Arbeit bei der Anlagerung eines Elektrons positiv, für die beiden anderen Elektronen negativ wird, wenn man den Rechnungen die Annahme zugrunde legt, daß $NH_2$ sich wie ein Halogenatom und $NH$ sich wie Sauerstoff verhält.

Marburg/Lahn, Physikalisches Institut der Universität, März 1926.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Über die Kopplung zwischen elementaren Strahlungsvorgängen.

Von **W. Bothe** in Charlottenburg.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 9. April 1926.)

Zwischen zwei nahe einander gegenüberstehenden Spitzenzählern befindet sich eine Folie aus Kupfer oder Eisen, welche durch Mo $K\alpha$-Strahlung zur Fluoreszenz erregt wird. Es wird untersucht, ob zeitliche Koinzidenzen auftreten zwischen den beiderseitigen Zählerausschlägen, welche die Fluoreszenzstrahlung hervorruft. Durch verschiedene Mittel wurde die Empfindlichkeit der Zähler so weit gesteigert, daß nach der Absorptionsstatistik von Bohr, Kramers und Slater Koinzidenzen in beträchtlicher Zahl hätten auftreten müssen. Die ersten Versuche ergaben in der Tat einige systematische Koinzidenzen, doch rührten diese von ungewollten $\alpha$- und $\beta$-Strahlen radioaktiven Ursprungs her. Als dann für den Bau der Zähler ein möglichst wenig radioaktives Material (Zink) verwendet wurde, waren keine Koinzidenzen mehr festzustellen, obwohl $^1/_5$ der von der Bohrschen Statistik geforderten Koinzidenzen nachweisbar gewesen wäre. Hiernach kann man die Vorgänge mit „Lichtquanten“ beschreiben.

1. Ziel der Untersuchung. In einer gemeinsam mit H. Geiger ausgeführten Untersuchung wurde der Nachweis erbracht, daß beim elementaren Comptonprozeß das Auftreten einer nachweisbaren Streustrahlung an die Auslösung eines Rückstoßelektrons durch die gleiche primäre Elementarwelle gebunden ist [1]). Dieses Ergebnis besagt, daß die von Bohr, Kramers und Slater vorgeschlagene statistische Auffassung von der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie beim Comptoneffekt versagt, daß dagegen die Lichtquantenhypothese in dem ihr von vornherein zugestandenen beschränkten Sinne den Vorgang richtig darstellt [2]). Am Schlusse der angeführten Untersuchung wiesen wir auf die Möglichkeit hin, ebenso wie für die Comptonstreuung auch für die Lichtemission die Entscheidung zwischen den beiden Vorstellungsweisen experimentell herbeizuführen. Ein derartiger Versuch dürfte aber auch über die Bohrsche statistische Theorie hinaus von Interesse sein.

[1]) W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **32**, 639, 1925. — Ähnliche Versuche, bei welchen das Hauptgewicht nicht auf die zeitliche, sondern die räumliche Kopplung von Streustrahlung und Rückstoßelektronen gelegt wurde, sind inzwischen von Compton und Simon mitgeteilt worden (Phys. Rev. **26**, 289, 1925).

[2]) Vgl. auch N. Bohr, ZS. f. Phys. **34**, 154, 1925.

Während nämlich der Comptoneffekt abseits des rein klassischen Vorstellungskreises liegt, kann der Vorgang der Lichtemission im makroskopischen Sinne vollständig aus den klassischen Vorstellungen heraus verstanden werden, so daß es sich hier also in gewissem Sinne direkt um eine Prüfung der klassischen Theorie handelt. Im folgenden soll über die Ausführung eines solchen Versuches berichtet werden.

Die zur Entscheidung stehende Alternative ist folgende: Nach der Lichtquantenvorstellung läßt sich der Elementarprozeß der Emission beschreiben als Aussendung eines Lichtquants in bestimmter Richtung. Liegt in dieser Richtung ein absorptionsfähiges Gebilde, so kann es das Lichtquant vernichten, z. B. unter Aussendung eines Photoelektrons. Damit wäre die Wirkung der emittierten Strahlung erschöpft, und nach anderen Richtungen würde das emittierende Atom überhaupt keine Erscheinungen hervorrufen. Klassisch gesprochen breiten sich dagegen vom Emissionszentrum Kugelwellen aus, und es wäre denkbar, daß dieselbe elementare Kugelwelle in mehreren verschiedenen Ausbreitungsrichtungen „Absorptionseffekte“ auslöst, welche nur um eine Zeitspanne von der Größenordnung der unmeßbar kleinen Ausbreitungszeit der Elementarwelle auseinander liegen, also praktisch gleichzeitig auftreten. Nach der klassischen Theorie wären sogar Koinzidenzen die ausnahmslose Regel; allerdings ist mit der klassischen Theorie schon die Größe der bei einem Absorptionsakt übertragenen Energie nicht vereinbar. Um daher über die Häufigkeit solcher Koinzidenzen eindeutige Voraussagen zu machen, bietet sich vorderhand wohl nur das Schema der Statistik von Bohr, Kramers und Slater: Bei vollständiger Absorption der emittierten Strahlung kommt im Mittel auf jeden Emissionsakt ein Absorptionsakt; stehen dagegen mehrere absorptionsfähige Systeme unter dem Einfluß der Strahlung, so daß jedes, klassisch gerechnet, nur einen kleinen Bruchteil $p$ der emittierten Gesamtenergie absorbiert, so ist die Wahrscheinlichkeit pro Emissionsakt, daß in einem von ihnen ein Absorptionsakt erfolgt, gleich $p$, unabhängig davon, ob in den übrigen Systemen sich derartige Absorptionsakte vollziehen oder nicht. Daher wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein Absorptionsprozeß in dem einen System mit einem solchen in einem zweiten System koinzidiert, ebenfalls $p$. Wir wollen im folgenden $p$ einfach als den „Nutzfaktor“ des absorbierenden Systems bezeichnen; in den Nutzfaktor sind natürlich nur solche Elementarvorgänge der Absorption einzubeziehen, welche sich beobachten und zeitlich festlegen lassen. Man sieht, daß auch nach dieser Vorstellung beobachtbare Koinzidenzen praktisch nur dann zu erwarten sind, wenn jedes

der beiden Systeme einen beträchtlichen Nutzfaktor hat[1]). Es leuchtet ein, daß diese Forderung ganz allgemein gilt, auch unabhängig von der speziellen Bohrschen Statistik.

2. Versuchsanordnung. (Fig. 1.) Als „absorbierende Systeme" dienten zwei Spitzenzähler $Z_1 Z_2$, zwischen welchen sich ein Streifen dünner Kupfer- oder Eisenfolie $F$ befand. Diese wurde durch Mo$K\alpha$-Strahlung zur Fluoreszenz erregt und diente so als „emittierendes System". Die Folie war 2,2 bis 2,4 mm breit und nur etwa $^1/_2\,\mu$ dick, so daß die K-Fluoreszenzstrahlung in der Folie selbst keine wesentliche Absorption erlitt. Die Folie war parallel zu den Stirnseiten der Zähler zwischen zwei Messingklötzchen frei aufgespannt, welche an dem einen Zählergehäuse befestigt waren. Der Abstand der Folie von jedem der beiden Zähler betrug 1 mm. Die Zählergehäuse $G_1 G_2$ aus Messing oder Zink hatten 60 mm Durchmesser, der Abstand der „Spitzen" $S_1 S_2$ von den Stirnflächen betrug 30 mm. Die verhältnismäßig großen Dimensionen wurden gewählt, damit die Öffnungswinkel, welche die Zähler der Folie boten, möglichst groß waren. Die 0,5 mm dicken Stirnwände waren etwas dachförmig abgebogen, um dem erregenden Primärbündel vollkommen freien Durchtritt zu sichern. In der Mitte jeder Stirnwand war ein rundes Fenster $A_1 A_2$ von 12 mm Durchmesser angebracht, welches mit 3,2 $\mu$ dickem Blattaluminium verschlossen war; dieses absorbiert die $K$-Fluoreszenzstrahlung nur in geringem Betrage, hält aber die $L$-Strahlung sowie die von der Folie ausgehenden Photoelektronen

---

[1]) Ist nicht $p \ll 1$, so ist die Wahrscheinlichkeit einer Koinzidenz genauer $1 - e^{-p}$. Es ist nämlich zu beachten, daß dieselbe Elementarwelle auch in einem und demselben System mehrere Absorptionsakte induzieren könnte. Nehmen wir an, daß solche Fälle nicht zu unterscheiden sind von denen einfacher Absorption, so ist die Wahrscheinlichkeit anzusetzen, daß mindestens ein Absorptionsakt erfolgt, und diese ist gleich dem angegebenen Ausdruck.

Wir rechnen hier stets so, als ob die Elementarwelle kugelsymmetrisch wäre, obwohl sie in Wirklichkeit die Symmetrie der Welle eines elektrischen (linearen oder zirkularen) Oszillators haben wird. Es ist leicht zu zeigen, daß hierdurch die Beweiskraft des Versuches nur erhöht werden kann. Liegen nämlich die beiden absorbierenden Systeme, wie in unserem Falle, symmetrisch in bezug auf das Emissionszentrum, so hängt $p$ zwar von der jeweiligen Orientierung der Elementarwelle ab, ist aber wegen der Zentralsymmetrie der Kugelwelle stets für beide Systeme gleich groß. Daher wäre im ganzen die Wahrscheinlichkeit eines Absorptionsaktes in einem System gleich dem Mittelwert $\bar{p}$ von $p$ über alle Orientierungen, die Wahrscheinlichkeit einer Koinzidenz $\overline{p^2}$ mithin der Bruchteil der Koinzidenzen $\overline{p^2}/\bar{p}$. Dies ist aber notwendig $> \bar{p}$, und da wir im folgenden nur mit $\bar{p}$ rechnen, so können wir die Zahl der zu erwartenden Koinzidenzen nur unterschätzen.

vollkommen zurück. Als „Spitzen“ dienten Platinkügelchen von etwa 0,1 mm Durchmesser, welche im Sauerstoffgebläse an 0,05 mm dicke Platindrähtchen angeschmolzen wurden. Die beiden Scheiben $W_1 W_2$ („Wulste“) dienten dazu, eine Verzögerung in dem Eintritt der Zählerausschläge zu verhindern [1]); diese Wulste erwiesen sich auch hier als unumgänglich notwendig. Die beiden Zählergehäuse mit der Folie befanden sich in einem 5 mm starken, gasdichten Messingzylinder $D$, durch dessen aufgeschraubte Endplatten die Zuführungen zu den Spitzen isoliert hindurchgeführt waren. Durch ein Druckrohr konnte der ganze Apparat ausgepumpt und mit Gasen bis zu 7 Atm. Druck gefüllt werden.

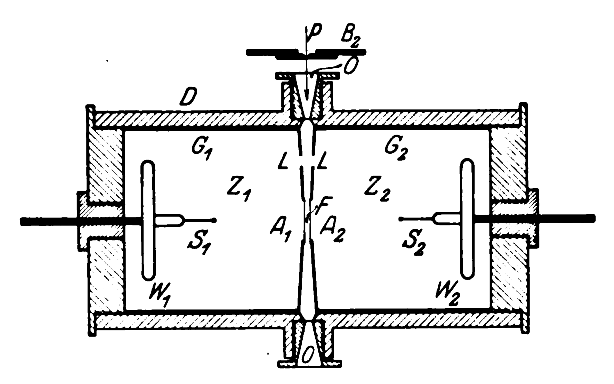



Fig. 1. Versuchsanordnung.

Durch die 2 mm großen Fenster $O\,O$, welche aus 0,1 mm dickem Zelluloid bestanden, konnte das erregende Primärbündel $P$ ein- und austreten. Die Öffnungen $L\,L$ in den Zählergehäusen dienten dem schnellen Druckausgleich.

Das Primärbündel wurde durch ein Röntgenrohr mit Mo-Anode und Glühkathode erzeugt, an welchem eine konstante Gleichspannung von 40 kV lag. Zum Gleichrichten dienten ein Glühventil und zwei parallel geschaltete Kondensatoren von je 0,01 $\mu$F. Die Spannung wurde auf Konstanz geprüft; die Wechselspannungskomponente betrug nicht mehr als etwa 1 Proz. Der benutzte Röhrenstrom rechnete stets nur nach 0,1 mA. Der Brennfleck hatte etwa 5 mm Durchmesser. Unmittelbar an dem Bleikasten, welcher das Röntgenrohr umschloß, befand sich ein fester Bleispalt $B_1$ von 1,5 mm Höhe und wenigen 0,1 mm Breite, sowie das Zirkonfilter, welches zur Isolierung der Mo $K\alpha$-Linie diente. Im Abstand von 18 cm hiervon und unmittelbar vor dem Druckzylinder war

[1]) Vgl. W. Bothe und H. Geiger, a. a. O.

ein zweiter Spalt $B_2$ aus Messing angebracht (Fig. 1), welcher als Ganzes in horizontaler und vertikaler Richtung fein verstellbar war; die Höhe dieses Spaltes betrug 1,0 mm, die Breite 0,3 mm.

Die Zählerspannung wurde von einem Kondensator von 1 $\mu$F geliefert, welcher mittels einer Influenzmaschine gespeist wurde. Die Spannung konnte leicht innerhalb 5 Volt konstant gehalten werden. Waren die als Spitzen dienenden Platinkügelchen genügend gleichartig, so brauchten sie genau die gleiche Spannung, so daß diese einfach an den Druckzylinder gelegt werden konnte. Überhaupt sei schon hier hervorgehoben, daß die Zähler in ihrem ganzen Verhalten sich stets mit Sicherheit reproduzieren ließen. Die photographische Registrierung der Zählerausschläge erfolgte in der früher beschriebenen Weise in Momentbildern von $^1/_{4000}$ Sek. Dauer und $^1/_{1000}$ Sek. Abstand [1]).

3. Die Steigerung des Nutzfaktors. Bisher wurde der Spitzenzähler zur „Zählung" von Röntgen- und $\gamma$-Strahlen stets in der Weise benutzt, daß die von der Strahlung an den Gehäusewänden, insbesondere an der Stirnwand ausgelösten Elektronen gezählt wurden; die Elektronenemission in dem leichtatomigen Füllgas (meist Luft) kam hiergegen nicht in Betracht, da der Absorptionskoeffizient des Gases zu klein war. Der auf diese Weise zu erzielende Nutzfaktor $p$ (Ziffer 1) kann nicht größer als 1 in mehreren 100 erwartet werden, da die dünne Oberflächenschicht des Gehäuses, aus welcher die Elektronen in den Zählraum gelangen, sehr wenig Strahlung absorbiert. Mit einem so kleinen Nutzfaktor wäre der Versuch nur schwer bis zur Entscheidung durchführbar, denn der Nachweis, daß auf mehrere 100 Ausschläge erst eine systematische Koinzidenz auftritt, wäre höchstens bei ganz außergewöhnlichem experimentellem Aufwand zu erbringen [2]).

Um nun den Nutzfaktor zu steigern, wurde folgendes Prinzip benutzt. Die Photoelektronen, welche den Zähler zum Ansprechen bringen sollten, wurden nicht an der Zählerwandung erzeugt, sondern im Füllgas. Als Füllgas diente unreines Argon (80 Proz. A + 20 Proz. $N_2$). Dieses

---

[1]) Vgl. W. Bothe und H. Geiger, a. a. O.

[2]) Dies ist auch der Grund, weshalb die älteren Schwankungsversuche, welche ja im wesentlichen dasselbe Ziel wie der hier beschriebene Versuch verfolgten, nicht als entscheidend angesehen werden können (E. Meyer, Berl. Ber. 1910, S. 647; Phys. ZS. **18**, 73, 1912; Ann. d. Phys. **87**, 701, 1912; P. W. Burbidge, Proc. Roy. Soc. **89**, 45, 1913). Im Lichte der heutigen Kenntnisse erscheint das dort gefundene Endergebnis, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die Absorptionseffekte in verschiedenen Emissionsrichtungen statistisch unabhängig sind, trivial.

besitzt schon bei Atmosphärendruck für Cu*K*- und Fe*K*-Strahlung den beträchtlichen Absorptionskoeffizienten 0,18 bzw. 0,34, so daß von diesen Strahlungen auf 1 cm Strahllänge 16 bzw. 29 Proz. der Energie in Photoelektronen umgesetzt werden. Ein solches Photoelektron bringt aber den Zähler nur dann zum Ansprechen, wenn es innerhalb eines gewissen Teiles des Zählervolumens liegt; dieser Teil, den man als den „empfindlichen Bereich" des Zählers bezeichnen kann, erstreckt sich von der Spitze bis zur Stirnwand des Gehäuses (vgl. Fig. 11). Die Dimensionen dieses Bereiches sind groß gegen die Reichweite der Photoelektronen, welche weniger als 1 mm beträgt. Daher ist für den Nutzfaktor jetzt maßgebend der Bruchteil der von der Folie emittierten Energie, welcher in dem empfindlichen Bereich absorbiert wird, und dieser ist schon recht merklich (Ziffer 5). Die Vergrößerung des empfindlichen Bereiches war ebenfalls ein Gesichtspunkt bei der verhältnismäßig großen Wahl der Zählerdimensionen. Vergleichende Zählungen zeigten in der Tat, daß mit Argon von Atmosphärendruck die Empfindlichkeit des Zählers für die Cu*K*-Strahlung rund achtmal so groß war wie mit Luft von gleichem Druck.

Ein weiteres wirksames Mittel zur Vergrößerung des Nutzfaktors wurde gefunden, als versuchsweise einmal negative Spannung an das Zählergehäuse gelegt wurde, statt der sonst üblichen positiven. Es ergab sich eine Vergrößerung der Zahl der Ausschläge um einen Faktor 2 bis 3, sowohl für Cu*K*-Strahlung als auch $\gamma$-Strahlen und $\beta$-Strahlen (vgl. Anhang); der Vergleich wurde bei den jeweils günstigsten Zählerspannungen ausgeführt. Die günstigste positive und negative Spannung hat im wesentlichen den gleichen Absolutwert; sie betrug mit Luftfüllung 2300 Volt, mit Argon von Atmosphärendruck 1600 Volt. Im übrigen ist aber das Verhalten des Zählers bei negativer Gehäusespannung ein etwas anderes als bei positiver: Der Spannungsbereich, innerhalb dessen der Zähler arbeitet, ist wesentlich kleiner, er betrug bei den vorliegenden Versuchen nur etwa 40 Volt. Andererseits ist aber innerhalb dieses Bereiches die Zahl der Ausschläge fast unabhängig von der Spannung. Die bei einem Ausschlag übergehende Elektrizitätsmenge ist wesentlich kleiner als bei positiver Spannung, so daß man das Anzeigeinstrument empfindlicher stellen muß. Schließlich ist eine Folge der erhöhten Elektronenempfindlichkeit des Zählers, daß auch die Zahl der „spontanen" Ausschläge größer ist; die Vergrößerung ist ohne Zweifel wesentlich auf Rechnung der $\beta$-Strahlen radioaktiven Ursprungs zu setzen, wie der in Ziffer 4 beschriebene Versuch zeigt. Die folgenden Versuche wurden bei negativer Gehäusespannung ausgeführt.

4. Orientierende Vorversuche. Um die Arbeitsweise der Zähler unter verschiedenen Bedingungen kennenzulernen, wurde auf den Wulst $W_1$ (Fig. 1) ein ganz schwaches $\beta$-Strahlenpräparat gebracht (ein winziges Splitterchen eines abgeklungenen Emanationsröhrchens, dessen $\alpha$-Strahlen und weichere $\beta$-Strahlen weggefiltert wurden). Ein Teil der $\beta$-Strahlen mußte durch die beiden Aluminiumfenster $A_1$ $A_2$ hindurch in den Zähler $Z_2$ eintreten, also beide empfindlichen Bereiche durchqueren und auf diese Weise Koinzidenzen hervorrufen.

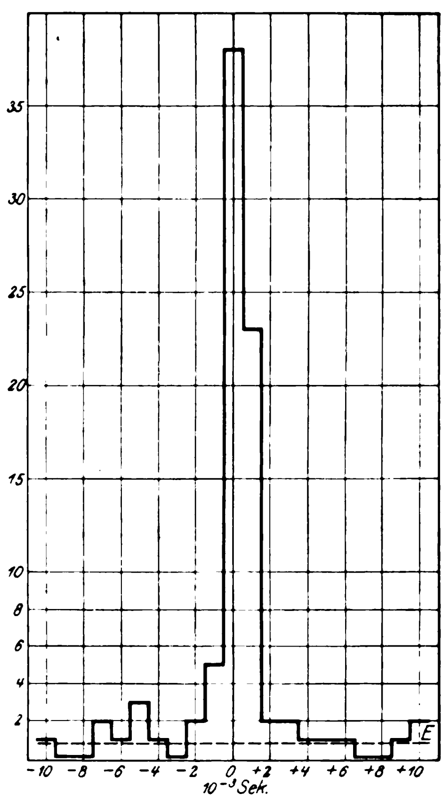


Fig. 2. $\beta$-Strahlenversuch.

Es war zunächst beabsichtigt, Argon von erhöhtem Druck als Füllgas zu benutzen, um den Nutzfaktor noch weiter zu vergrößern. Ein $\beta$-Strahlenversuch mit Argon von 6 Atm. ergab jedoch vollkommenes Fehlen systematischer Koinzidenzen, die beiderseitigen Zählreihen zeigten keinerlei Korrelation. Dies kann zwei Ursachen haben. Erstens läßt die $\beta$-Strahlenempfindlichkeit des Zählers bei höheren Drucken nach; hierfür spricht unter anderem, daß unter dem Einfluß der Cu$K$-Strahlung der Folie die Zahl der Ausschläge bei weitem nicht proportional dem Argondruck wuchs, sie betrug bei 6 Atm. nur 18 Proz. mehr als bei Atmosphärendruck. Man kann sich etwa vorstellen, daß bei höherem Druck ein größerer Teil der Ionen aus dem empfindlichen Bereich hinausdiffundiert, ehe sie in die Nähe der Spitze gelangen, wo die eigentliche Stoßionisation einsetzen würde. Zweitens ist es möglich, daß die Ionenbeweglichkeit bei höheren Drucken so klein wird, daß die Wirkung der Wulste nicht mehr ausreicht, um beträchtliche Verzögerungen zu verhindern. Hiermit mag im Zusammenhang stehen, daß die bei hohem Drucke aufgenommenen Registrierstreifen eine unwahrscheinlich große

Zahl von Doppelausschlägen aufwiesen, deren Komponenten einen Zeitabstand von der Größenordnung 0,01 Sek. hatten; man gewann unmittelbar den Eindruck, daß dasselbe $\beta$-Teilchen zwei aufeinanderfolgende Ausschläge in demselben Zähler hervorrufen konnte.

Derselbe $\beta$-Strahlenversuch mit Argon von Atmosphärendruck ergab dagegen das durch Fig. 2 dargestellte Resultat. Diese Kurve ist in folgender Weise entstanden: Es wurden alle Intervalle $< 0{,}01$ Sek. zwischen je einem Ausschlag der beiden Zähler ausgemessen, und zwar in ganzen Streifenzahlen; der Abstand zwischen zwei der als Zeitmarken dienenden Streifen entsprach 0,001 Sek. Die Häufigkeit dieser Intervalle, als Funktion der positiv und negativ gerechneten Intervallgröße aufgetragen, ergab die Treppenkurve der Fig. 2. Die mathematische Erwartung $E$ für die Häufigkeit des zufälligen Eintretens eines bestimmten Intervalls, welches klein ist gegen das mittlere Intervall, ist

$$E = \frac{N_1 N_2}{S}, \tag{1}$$

wo $N_1$, $N_2$ die Gesamtzahlen der Ausschläge auf beiden Seiten für den ganzen Versuch sind und $S$ die Länge des Versuches, ausgedrückt in Streifenzahlen [1]). Die Figur zeigt nun eine außerordentlich starke Häufung für die Intervalle $-1$ bis $+1$. Der Überschuß über die Erwartung $E$ in diesem Gebiet stellt die Koinzidenzen dar, und man kann nun folgende Schlüsse aus dem Versuch ziehen:

a) Als maximaler Fehler für die Bestimmung der Intervalle kann $\pm 1$ Streifen angesehen werden. Bei dem früher beschriebenen Versuch (a. a. O.) war es gelungen, diesen Fehler fast auf den zehnten Teil herabzudrücken. Dies war hier nicht möglich, weil die Ausschläge nicht so scharf wie damals einsetzten; hierfür sind anscheinend allein die großen Zählerdimensionen verantwortlich zu machen, denn weder mit positiver Gehäusespannung noch mit Luftfüllung konnte ein schärferer Einsatz der Ausschläge erreicht werden. Es mag auch dahingestellt bleiben, ob in den Fehler von $\pm 1$ Streifen etwa noch wirkliche Verzögerungen in dem Beginn der Stoßentladung einbegriffen sind, die durch die Wulste nicht vollständig aufgehoben werden.

b) Von den Ausschlägen des Zählers $Z_2$ koinzidierten 57 Proz. mit solchen des Zählers $Z_1$. Dies besagt, daß 57 Proz. der schnellen $\beta$-Strahlen, welche das Aluminiumfenster eines Zählers passieren, diesen zum An-

[1]) Diese Art der Berechnung hat vor der früher benutzten den Vorteil, daß der wirkliche Zeitabstand zweier Streifen nicht eingeht.

sprechen bringen. Hiernach kann man erwarten, daß mindestens 57 Proz. der Photoelektronen, welche durch die Fluoreszenzstrahlung im empfindlichen Bereich erzeugt werden, Ausschläge hervorrufen, denn ein solches Photoelektron liefert wegen seiner geringen Geschwindigkeit erheblich mehr Ionen als ein schnelles $\beta$-Teilchen auf seinem mittleren Wege durch den empfindlichen Bereich. Die Häufigkeit der Koinzidenzen ist wesentlich größer, als sie bei dem entsprechenden Versuch in der früheren Untersuchung gefunden wurde (5 bis 20 Proz.); hierin drückt sich wieder die gesteigerte $\beta$-Strahlenempfindlichkeit des Zählers aus.

Die folgenden Versuche wurden durchweg mit Argon von Atmosphärendruck ausgeführt.

Es war jetzt noch zu untersuchen, ob die Ausschläge, welche bei richtiger Justierung des Röntgenrohres und der Spalte erfolgten, wirklich von der Fluoreszenzstrahlung der Folie herrührten. Zu diesem Zwecke wurde bei laufendem Röntgenrohr der Spalt $B_2$ (Fig. 1) in der Richtung senkrecht zur Folie schrittweise um 0,1 bis 0,2 mm verschoben und für jede Stellung die Zahl der Ausschläge pro Minute bestimmt. Diese Zahl ging durch ein sehr schmales und hohes Maximum, wenn der Spalt so stand, daß das Primärbündel die Folie $F$ traf. Ging das Bündel dagegen zwischen der Folie und einem der Zähler hindurch, so war die Zahl der Ausschläge nach Abzug der spontanen Ausschläge nicht größer als 5 Proz. der maximalen. Dies zeigt, daß in der Tat die Strahlung der Folie die Ausschläge im wesentlichen hervorruft. Außer der Fluoreszenzstrahlung sendet die Folie nur noch Photoelektronen und Streustrahlung aus. Die Photoelektronen wurden in der 1 mm dicken Argonschicht vor den Zählern und in den Aluminiumfenstern vollständig absorbiert. Die Streustrahlung ist so schwach, daß sie gänzlich gegen die Fluoreszenzstrahlung vernachlässigt werden kann. Da die $L$-Strahlung des Kupfers oder Eisens ebenfalls vollständig durch die Aluminiumfenster zurückgehalten wird, so ist allein die $K$-Strahlung der Folie wirksam.

5. **Bestimmung des Nutzfaktors.** Zu einer einigermaßen genauen Bestimmung des Nutzfaktors fehlen bisher die nötigen Daten. Angenäherte Bestimmungen wurden auf zwei Wegen durchgeführt, nämlich a) durch Messung der Primärintensität, b) durch Berechnung aus der gesondert ermittelten Form und Größe des empfindlichen Zählerbereiches.

a) Bei den Versuchen mit Cu-Folie (0,22 cm breit, $4{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm dick) war der erste, unmittelbar hinter dem Röntgenrohr angebrachte Spalt $B_1$ 0,15 mm breit und 1,5 mm hoch. Bei einem Röhrenstrom von 0,4 mA gab jeder der beiden Zähler 80 Ausschläge pro Minute. Die Energie

dieses Primärbündels war viel zu gering, um sich direkt bequem messen zu lassen. Es wurde deshalb folgendermaßen verfahren: Der Druckzylinder mit den beiden Zählern wurde entfernt und an seine Stelle eine Standard-Ionisationskammer gesetzt, welche vorn durch eine Kreisblende von 6,67 mm² Fläche abgeschlossen war. Die Kammer, welche durch Schutzelektroden so vorgerichtet war, daß sie nur die auf einer Luftstrecke von 10 cm Länge erzeugten Ionen zur Messung kommen ließ, wurde so einjustiert, daß das Primärbündel mitten durch die Kreisblende ging. Zuvor war noch durch besondere Versuche mit den Zählern sichergestellt worden, daß die Intensität über den nunmehr von der Kreisblende eingenommenen Strahlenquerschnitt konstant und proportional dem Röhrenstrom war. Jetzt wurde auch der Spalt $B_2$ beiseite geschoben und der Ionisationsstrom bei 3 mA Röhrenstrom gemessen. Es ergab sich, daß einem Röhrenstrom von 0,4 mA ein Ionisationsstrom von $1{,}52 \cdot 10^{-5}$ ESE $= 3{,}18 \cdot 10^4$ Ionenpaaren pro Sekunde entsprach. Um hieraus die Zahl der in der Kammer absorbierten Primärquanten zu berechnen, muß man den Energieverbrauch pro erzeugtes Ionenpaar kennen. Die neuesten Messungen von Kulenkampff haben hierfür in dem Gebiet von 0,56 bis 2,0 Å den Wert 35 Volt ergeben[1]). Da die Energie eines Mo$K\alpha$-Quants 17 000 Volt äquivalent ist, so entspricht der angegebene Ionisationsstrom $\frac{3{,}18 \cdot 10^4 \cdot 35}{1{,}7 \cdot 10^4} = 66$ absorbierten Primärquanten pro Sekunde. Hieraus kann nun die Zahl der in der Cu-Folie pro Sekunde absorbierten Primärquanten berechnet werden, wobei die empirische Regel benutzt wurde, daß der Massen-Absorptionskoeffizient ungefähr der dritten Potenz der Ordnungszahl $Z$ proportional ist[2]). Das Verhältnis der $Z^3$ von Kupfer und Luft (Mittelwert) ist 56. Das Gewicht einer Luftsäule von 6,67 mm² Querschnitt und 10 cm Länge beträgt $8{,}0 \cdot 10^{-4}$ g, dasjenige des bestrahlten Stückes der Cu-Folie ($0{,}22 \cdot 0{,}10 \cdot 4{,}7 \cdot 10^{-5}$ cm) $9{,}2 \cdot 10^{-6}$ g. Die Folie war 23,5 cm, die Kreisblende der Kammer 29,4 cm von dem ersten Spalt $B_1$ entfernt. Diese Entfernungen sind maßgebend für die Intensität der Primärstrahlung, da die Ausdehnung des Brennflecks groß gegen diejenige der Blende $B_1$ war. Daher ist die Zahl der von der Folie pro Sekunde absorbierten Primärquanten $66 \cdot 56 \frac{9{,}2 \cdot 10^{-6}}{8{,}0 \cdot 10^{-4}} \left(\frac{29{,}4}{23{,}5}\right)^2 = 66$. Von diesen 66 Quanten werden $^7/_8$ im $K$-Niveau des Kupfers absorbiert,

[1]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.

[2]) Wahrscheinlich ist der Exponent $< 3$; der Nutzfaktor würde sich dann noch größer berechnen.

und hiervon geben wieder nur 55 Proz. zur Emission je eines Cu $K$-Quants Anlaß, die übrigen 45 Proz. gehen durch strahlungslose Umwandlungen („innere Absorptionsprozesse") verloren [1]). So ergibt sich schließlich die Zahl der pro Minute von der Folie allseitig ausgesandten $K$-Fluoreszenzquanten zu $66 \cdot {}^7/_8 \cdot 0{,}55 \cdot 60 = 1900$. Da 80 Ausschläge pro Minute beobachtet wurden, so beträgt der Nutzfaktor

$$p = {}^1/_{24} \text{ für Cu } K.$$

Nicht berücksichtigt ist in dieser Rechnung die Absorption der Primärstrahlen in dem Zelluloidfenster $O$ (Fig. 1), im Argon und in der Folie selbst. Da die Folie parallel zum Strahlenbündel lag, ist es nicht ausgeschlossen, daß die hinteren Teile schon durch die vorderen merklich abgeschirmt waren, obwohl die Folie recht dünn war und auch etwas wellig lag. Durch Berücksichtigung dieser Umstände würde sich der $p$-Wert noch etwas vergrößern.

Eine analoge Bestimmung wurde mit einer Eisenfolie von 0,83 $\mu$ Dicke und 2,4 mm Breite durchgeführt $\left[\left(\frac{Z_{\text{Fe}}}{Z_{\text{Luft}}}\right)^3 = 40\right]$. Bei einer Ausschlagszahl von 164 pro Minute ergab sich die Zahl der in der Folie absorbierten Quanten zu 141 pro Sekunde. Von diesen werden $^7/_8$ im $K$-Niveau absorbiert, wovon wieder 43 Proz. $K$-Quanten erzeugen. Damit wird die Zahl der Fe $K$-Quanten 3180 pro Minute und der Nutzfaktor:

$$p = {}^1/_{19} \text{ für Fe } K.$$

b) Die Begrenzung des empfindlichen Zählerbereichs wurde an einem verkleinerten Modell des Zählers mit $\alpha$- und $\beta$-Strahlen aussondiert. Um den Zusammenhang nicht zu unterbrechen, sind diese Versuche in einem Anhang am Schlusse der Arbeit zusammengestellt. In Fig. 3 ist die Begrenzung des empfindlichen Bereichs für die schnellen $\beta$-Strahlen des RaE und für den Originalzähler dargestellt. Von der Fluoreszenzstrahlung, welche etwa von der Mitte der Folie unter einem Winkel $\vartheta$ gegen die Zählerachse ausgeht, wird ein Bruchteil $e^{-\tau a} - e^{-\tau b}$ im empfindlichen Bereich absorbiert, wo $a$ und $b$ die aus Fig. 3 ersichtlichen

---

[1]) Diese Zahl wurde aus Sadlers Messungen der Fluoreszenzausbeute durch Extrapolation auf die Absorptionskante ermittelt. Von früheren Darstellungen (W. Kossel, ZS. f. Phys. **19**, 333, 1923; W. Bothe, Phys. ZS. **26**, 410 und 437, 1925) wurde jedoch noch insofern abgewichen, als ein offenbares Versehen Sadlers korrigiert wurde, durch welches Sadlers Fluoreszenzausbeuten sämtlich um einen Faktor $\cos\varphi = {}^2/_3$ zu klein ausgefallen sind, wo $2\varphi$ der Winkel zwischen der Primär- und Fluoreszenzstrahlung ist; vgl. den demnächst erscheinenden XXIII. Band von Geiger-Scheels Handbuch der Physik.



Strecken sind und $\tau$ den Absorptionskoeffizienten bezeichnet. Nimmt man, um ungünstig zu rechnen, an, daß nur 57 Proz. der im empfindlichen Bereich erzeugten Photoelektronen wirksam sind (Ziffer 4), so findet man als untere Grenze für den Nutzfaktor:

$$p_u = 0{,}57 \cdot {}^1/_2 \int\limits_0^{\vartheta_1} (e^{-\tau a} - e^{-\tau b}) \sin \vartheta \, d\vartheta,$$

wo $\vartheta_1$ der halbe Öffnungswinkel des Aluminiumfensters von der Folie aus ist. Die graphische Auswertung dieses Ausdrucks mit den in Ziffer 3 aufgeführten $\tau$-Werten ergab:

$$p_u = \begin{cases} {}^1/_{34} \text{ für Cu } K, \\ {}^1/_{22} \text{ für Fe } K, \end{cases}$$

worin schon eine Korrektion für die Absorption im Aluminium des Fensters eingerechnet ist. Eine obere Grenze für $p$ gewinnt man, indem

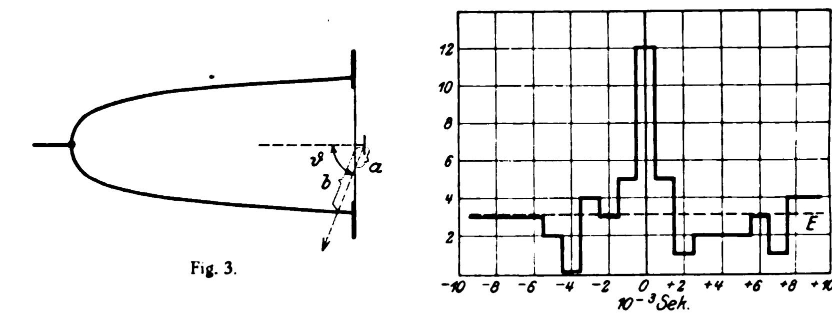



Fig. 3.

Fig. 4. Erste Versuchsreihe.

man den (übrigens nur wenig größeren) empfindlichen Bereich für $\alpha$-Strahlen wählt und annimmt, daß jedes in diesem Bereich erzeugte Photoelektron wirksam ist. Die Rechnung ergab hierfür:

$$p_0 = \begin{cases} {}^1/_{18} \text{ für Cu } K, \\ {}^1/_{12} \text{ für Fe } K. \end{cases}$$

Man sieht, daß in der Tat die aus der Primärintensität ermittelten Nutzfaktoren zwischen die soeben berechneten Grenzen fallen. Die Bohrsche Statistik würde also mit Kupfer als Fluoreszenzstrahler auf 18 bis 34, mit Eisen auf 12 bis 22 Ausschläge je eine Koinzidenz erwarten lassen.

Wir werden im folgenden, um sicher zu gehen, stets mit der unteren Grenze $p_u$ des Nutzfaktors rechnen.

6. Erste Versuchsreihe. Es wurden zunächst einige Versuche mit einer Kupferfolie von 0,47 $\mu$ Dicke gemacht. Die Gasamtdauer aller Versuche betrug 9,0 Minuten. Nach Abzug der spontanen Ausschläge

und weiterer 5 Proz. für etwaige nicht von der Folie herrührende Wirkungen (Ziffer 4) betrug die Gesamtzahl der Ausschläge für jeden Zähler im Mittel 1100. Die beiden Zähler untereinander zeigten stets innerhalb der Schwankungsgrenzen die gleiche Häufigkeit von Ausschlägen. Jeder Einzelversuch wurde in der in Ziffer 4 beschriebenen Weise ausgewertet. Das zusammengezogene Ergebnis der ganzen Versuchsreihe stellt Fig. 4 dar. Die Gerade $E$ bedeutet die Summe der nach Gleichung (1) für die Einzelversuche berechneten mathematischen Erwartungen, das ist 3,1 [1]).

Die Fig. 4 zeigt zweifelsfrei, daß Koinzidenzen auftraten. Nimmt man an, um sicher zu gehen, daß Koinzidenzen sich auf die Intervalle $-1$ bis $+1$ verteilen würden, so beträgt die Erwartung für diese Intervalle zusammen $3E = 9{,}3$, während die beobachtete Zahl 22 ist. Die Bohrsche Statistik würde andererseits nach der obigen Abschätzung des Nutzfaktors mindestens $^{1100}/_{34} = 32$ Koinzidenzen ergeben, so daß die angegebenen drei Intervalle zusammen mindestens $9{,}3 + 32 = 41$ mal vorkommen müßten. Auch dies ist mit dem Versuchsergebnis nicht verträglich.

Diese Versuchsreihe zeigte also zwar systematische Koinzidenzen, aber weniger als die Bohrsche Statistik erwarten ließe.

7. Spontane Koinzidenzen. Das Ergebnis von Ziffer 6 fand seine Aufklärung, als die „spontanen" Ausschläge, welche ja jeder Zähler bei Abwesenheit äußerer Strahlung zeigt, näher untersucht wurden. Es wurde bei abgestelltem Röntgenrohr eine Registrierung in der gewöhnlichen Weise durchgeführt, nur mit dem Unterschied, daß aus Gründen der Filmersparnis der Registrierfilm mit einer Geschwindigkeit von nur 1 cm/sec (gegenüber 15 bis 20 cm/sec bei den Hauptversuchen) bewegt wurde. Bei der geringen Häufigkeit der spontanen Ausschläge reichte diese Geschwindigkeit aus, um systematische Koinzidenzen, falls solche in merklicher Zahl auftraten, ohne weiteres zu erkennen, da die Wahrscheinlichkeit zufälliger Koinzidenzen sehr klein war. Bei einer Versuchsdauer von 32 Minuten gab der eine Zähler 527, der andere 430 spontane Ausschläge. Hierunter war die unerwartet große Zahl von 49 Koinzidenzen; dies bedeutet 1,5 spontane Koinzidenzen pro Minute.

Während der Dauer der ersten Versuchsreihe waren hiernach in jedem Falle außer den 9,3 zufälligen noch $9 \cdot 1{,}5 = 13{,}5$ spontane Koinzidenzen zu erwarten. Daher fällt der Vergleich mit den beiden theoretischen Möglichkeiten jetzt folgendermaßen aus:

---

[1]) Die Erwartung mußte für jeden Versuch einzeln berechnet werden, da die Intensität von einem Versuch zum anderen nicht ganz die gleiche war.



Zu erwarten zwischen — 1 und + 1

| | |
|---|---|
| bei Unabhängigkeit der Zählreihen . . . | 9,3 + 13,5 = 23 |
| nach Bohrs Statistik mindestens . . . . | 23 + 32 = 55 |
| beobachtet . . . . . . . . . . . . . | 22 |

Man sieht, daß die beobachteten systematischen Koinzidenzen sich vollständig als spontane erklären und mit der Fluoreszenzstrahlung überhaupt nichts zu tun haben. Es folgt, daß eine so starke Abhängigkeit zwischen den beiderseitigen Zähleranzeigen, wie sie die Bohrsche Statistik erwarten ließe, sicher nicht vorhanden ist, denn die Differenz 55 — 22 = 33 beträgt das 4,5fache des mittleren Fehlers ($\sqrt{55}$).

Die Erklärung für die spontanen Koinzidenzen kann nur die sein, daß $\alpha$- und $\beta$-Strahlen, welche von einer natürlichen Radioaktivität des verwendeten Materials (Messing) herrührten, einen wesentlichen Anteil an den spontanen Ausschlägen hatten, und daß solche Strahlen durch die Aluminiumfenster hindurch beide Zähler in ihren empfindlichen Bereichen durchquerten [1]).

Hiernach bestand die Hoffnung, daß diese spontanen Koinzidenzen sich wesentlich herabdrücken ließen, indem für den Bau der Zähler ein weniger radioaktives Material benutzt wurde. Es wurden deshalb die Messinggehäuse der Zähler durch solche aus Zink ersetzt, ebenso wurden die Wulste und die kleinen Kappen, welche die Platindrähtchen trugen, aus Zink hergestellt. Hierauf wurde wieder eine Registrieraufnahme mit spontanen Ausschlägen gemacht. Diese zeigte in 30 Minuten 220 bzw. 304 Ausschläge, darunter 14 Koinzidenzen. Die Häufigkeit der spontanen Ausschläge war also auf rund die Hälfte, die der spontanen Koinzidenzen auf ein Drittel, nämlich 0,5 pro Minute herabgedrückt.

8. Zweite Versuchsreihe. Die nunmehr angestellte zweite Versuchsreihe unterschied sich von der ersten in folgenden Punkten:

a) Die Zähler waren aus Zink statt Messing hergestellt.

---

[1]) Der Wulst $W_1$ war sogleich nach Ausführung der in Ziffer 4 beschriebenen $\beta$-Strahlenversuche durch einen neuen ersetzt worden, um jede radioaktive Infektion auszuschließen.

Bei der früheren Untersuchung (a. a. O.) trat erst in mehreren Stunden eine spontane Koinzidenz auf; dies dürfte auf die relativ sehr dicke Platinfolie zwischen den beiden Zählern und die geringere Empfindlichkeit der dort benutzten Zähler zurückzuführen sein.

Mit bloßem Auge, ohne Registrierung erkennbare Koinzidenzen konnten hier auch schon dadurch hervorgerufen werden, daß ein schwaches Radiumpräparat in das Zimmer gebracht wurde; wirksam waren in diesem Falle die durch die $\gamma$-Strahlen in den Zählern ausgelösten Sekundärelektronen.

b) Statt der Kupferfolie wurde eine Eisenfolie von 0,83 $\mu$ Dicke und 2,4 mm Breite als Fluoreszenzstrahler eingespannt[1]). Für die Fe $K$-Strahlung ist wegen ihrer größeren Absorbierbarkeit der Nutzfaktor noch etwas günstiger (Ziffer 5). Auch direkte Vergleichszählungen zwischen Kupfer und Eisen zeigten, daß der Nutzfaktor deutlich größer war.

c) Um die Primärintensität zu vergrößern, ohne durch stärkere Beanspruchung des Rohres die Anode zum Glühen zu bringen und damit etwa eine Verschiebung des Brennflecks zu verursachen, wurde der erste Spalt $B_1$, welcher sich unmittelbar am Röntgenrohr befand, etwas weiter gemacht. Die Hauptversuche wurden mit nur 0,12 bis 0,18 mA Röhrenstrom gemacht. Die Gesamtdauer dieser Versuche betrug 12,6 Min., die Gesamtzahl der Auschläge für jeden Zähler im Mittel 2760, wo wieder alle nicht von der Folie herkommenden Wirkungen abgezogen sind. Das Ergebnis zeigt Fig. 5. Die gesamte mathematische Erwartung betrug 12,0. — Nimmt man wieder als äußerste Grenze an, daß die Koinzidenzen sich um einen Streifen nach jeder Seite verschieben könnten, so stellt sich der Vergleich mit den beiden theoretischen Möglichkeiten folgendermaßen dar:

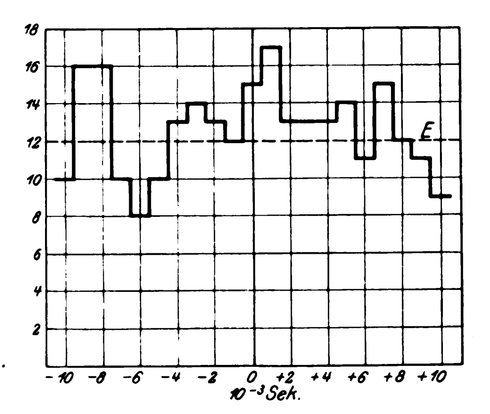


Fig. 5. Zweite Versuchsreihe.

Zu erwarten zwischen $-1$ und $+1$

| | | |
|---|---|---|
| bei Unabhängigkeit der Zählreihen . . | $3 \,.\, 12{,}0 + 12{,}6 \,.\, 0{,}5 =$ | 42 |
| nach Bohrs Statistik mindestens . . . | $42 + \frac{2760}{22} =$ | 167 |
| beobachtet . . . . . . . . . . . . . . | | 44 |

Hiernach ist sogar $^1/_5$ der von der statistischen Theorie verlangten Koinzidenzen (d. i. 25) noch mit praktischer Sicherheit ausgeschlossen, denn die Wahrscheinlichkeit, daß statt $42 + 25 = 67$ nur 44 oder noch weniger Koinzidenzen auftreten, beträgt nach dem Poissonschen Theorem

$$\sum_{n=0}^{44} \frac{67^n}{n!} e^{-67} = 2 \,.\, 10^{-3};$$

[1]) Die Folie ist mir freundlicherweise von Herrn C. Müller nach dem von ihm ausgearbeiteten Verfahren hergestellt worden.

für $^1/_4$ der berechneten Koinzidenzen (d. i. 31) beträgt die Wahrscheinlichkeit entsprechend nur noch $1,8 \cdot 10^{-4}$. Noch kleiner werden diese Zahlen, wenn man das Ergebnis der ersten Versuchsreihe hinzunimmt.

9. Schlußbemerkungen. Das unmittelbare Ergebnis der Untersuchung lautet dahin, daß, falls überhaupt eine Kopplung zwischen elementaren Absorptionsakten besteht, diese mehr als fünfmal schwächer sein muß, als die Statistik von Bohr, Kramers und Slater verlangen würde. Eine andere Art statistischer Kopplung als diese kann aber nicht ohne ganz willkürliche Eingriffe in die klassische Theorie vorgestellt werden. Insbesondere ist die früher vielfach herangezogene Kompromißvorstellung, daß die Strahlungsenergie sich in einem Kegel von kleiner Öffnung nach klassischen Gesetzen ausbreitet, kaum noch diskutabel[1]). Experimentell widersprechen dieser Vorstellung die bekannten Untersuchungen von Schrödinger und Selényi[2]). So geht man wohl nicht zu weit, wenn man aus den hier beschriebenen Versuchen den Schluß zieht, daß bei der Wechselwirkung zwischen emittierenden und absorbierenden Systemen die Statistik keinen Platz hat, d. h. jeder einzelne Emissionsakt hat genau einen Absorptionsakt zur Folge. Diesem Zusammenhang wird in einfacher Weise das Bild der Einsteinschen Lichtquanten gerecht; nur die Richtung, in welcher das Lichtquant emittiert wird, muß man in dieser Sprache als „zufällig“ bezeichnen.

Eine Auffassung, welcher unser Versuchsresultat nicht widerspricht, wäre die folgende, bei früherer Gelegenheit bereits angedeutete[3]): Es ist zwar ein nach den klassischen Gesetzen sich ausbreitendes Wellenfeld vorhanden, aber die Energie ist in diesem nicht kontinuierlich verteilt, wie es die klassische Elektrodynamik fordert, sondern in den Lichtquanten zusammengeballt; die Funktion des Wellenfeldes besteht darin, die Lichtquanten so zu steuern, daß sich im Mittel die klassische Energieverteilung ergibt. Es ist jedoch sehr fraglich, ob mit derartigen Annahmen irgend etwas gewonnen wäre, denn in jedem Falle beginnen die Schwierigkeiten der Lichtquantenvorstellung sofort, wenn man von dem Falle praktisch ebener Wellen abgeht; der tiefere Grund hierfür ist, daß nur in einer ebenen Welle das klassische Verhältnis der Energiedichte zur Impulsdichte gleich der Lichtgeschwindigkeit, also gleich dem

---

[1]) Aus unserem Resultat würden sich natürlich Aussagen über oberere Grenzen dieses Öffnungswinkels herleiten lassen, was jedoch kaum sinnvoll wäre.

[2]) P. Selényi, Ann. d. Phys. **35**, 453, 1911; E. Schrödinger, ebenda **61**, 69, 1920; neuerdings auch W. Gerlach und A. Landé, ZS. f. Phys. **36**, 169, 1926.

[3]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **17**, 151, 1923.

Verhältnis von Energie zu Impuls eines Lichtquants ist. Aber unabhängig davon, ob man in einem nicht ebenen Wellenfeld (z. B. einem Interferenzfeld) noch mit Lichtquanten rechnen kann oder nicht, dürfte man nach den bisherigen Versuchsergebnissen das Energieprinzip jedenfalls in folgender eingeschränkter Form als gesichert ansehen können: Bei jedem Vorgang, bei welchem Strahlung entsteht und wieder absorbiert wird, ist die gesamte Energie der beteiligten Materie nach dem vollständigen Verschwinden der Strahlung streng dieselbe wie vor dem Entstehen der Strahlung. Zweifelhaft bleibt dabei, ob man der Strahlung selbst eine lokalisierbare Energie zuschreiben kann, ob man also von einem „Energietransport“ durch die Strahlung sprechen darf. Die Entscheidung hierüber kann wohl nur das Experiment bringen, und aus diesem Gesichtspunkt soll nunmehr versucht werden, Elementarprozesse im Interferenzfeld zu untersuchen.

Ein nach dem vorigen nicht sehr überraschendes, aber immerhin erwähnenswertes Nebenresultat ergab sich bei der Prüfung der Proportionalität zwischen dem Röhrenstrom und der Häufigkeit der Zählerausschläge. Die Proportionalität wurde bis zu 15 Ausschlägen pro Minute herab verfolgt. Mit einem Nutzfaktor $p = 22$ entspricht dies einer Emission von 5,5 Elementarprozessen pro Sekunde. Auch bei so schwacher Emission ist also die Zahl der erzeugten Photoelektronen proportional der Strahlungsintensität[1]).

Experimentell ist schließlich noch interessant die große Empfindlichkeit des hier benutzten Zählers für weiche Röntgenstrahlen. Die Empfindlichkeit ist am größten für Strahlen, welche längs der Achse des Zählers verlaufen, weil sie die größte Strecke im empfindlichen Bereich zurücklegen. Fe $K\alpha$-Strahlung wird auf diese Weise zu 64 Proz. absorbiert, und wenn man wieder nur rechnet, daß 57 Proz. der erzeugten Photoelektronen Ausschläge hervorrufen, so ergibt sich, daß der Zähler auf mindestens 36 Proz. aller einfallenden Quanten anspricht.

## Anhang.

Der wirksame Bereich des Spitzenzählers. Da die für die Hauptversuche benutzten Zähler zu groß waren, um ein einigermaßen enges $\alpha$- oder $\beta$-Strahlenbündel genügend weit hineinzubringen, wurde ein in allen Teilen auf die Hälfte verkleinertes Modell gebaut; nur das Platindrähtchen und das Kügelchen hatten denselben Durchmesser, und

[1]) Vgl. hierzu auch A. Joffé und N. Dobronrawoff, ZS. f. Phys. **34**, 889, 1925.

das mit Aluminiumfolie verschlossene Fenster hatte 8 mm (statt 6 mm) Durchmesser. Es dürften keine Bedenken bestehen, die an diesem Zähler mit Luft von Atmosphärendruck gefundenen Verhältnisse auf den Originalzähler zu übertragen.

a) Der Durchmesser des wirksamen Bereichs unmittelbar am Fenster wurde mittels der aus Fig. 6 ersichtlichen kleinen Vorrichtung bestimmt. Sie bestand aus einem dickwandigen, 1 cm langen Messingröhrchen von 1 mm lichter Weite, welches auf einer Seite die abgesprengte, kegelförmige Spitze eines alten Emanationsröhrchens (RaD + E + F), auf der anderen Seite einen Bleispalt von 1 . 0,5 mm trug. Diese Vorrichtung wurde auf einem Schlitten mit Millimeterteilung befestigt und in der Richtung senkrecht zum Spalte durch die Mitte des Aluminiumfensters dicht am Zähler vorbeigeführt. Das Ergebnis der Zählungen zeigt Fig. 7, Kurve „$\alpha + \beta$“. Wiederholung des Versuchs mit Zwischenschaltung eines die $\alpha$-Strahlen gerade absorbierenden Papierblattes ergab die Kurve „$\beta$“. Die Differenz, welche auf

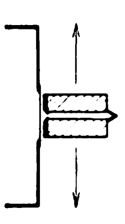


Fig. 6. Ausmessung des empfindlichen Bereichs an der Stirnwand.

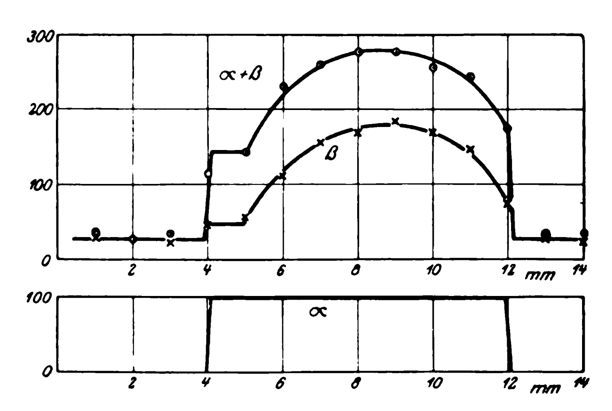



Fig. 7. Empfindlichkeitskurven an der Stirnwand; —›Spannung.

die $\alpha$-Strahlen entfällt, stellt die Kurve „$\alpha$“ dar. Man sieht, daß der Bereich für $\alpha$-Strahlen sich über das ganze Fenster erstreckt (wenn nicht noch etwas weiter). Der $\beta$-Bereich hat dagegen nur 7 mm Durchmesser. Die geringe Unsymmetrie der $\beta$-Kurve ist auf etwas ungenaue Zentrierung der Spitze zurückzuführen. Die kleine Stufe in der $\beta$-Kurve rührt offenbar von solchen Teilchen her, welche erst beim Durchgang durch das Aluminiumfenster in den empfindlichen Bereich hineingestreut wurden.

Während diese Kurven mit negativer Gehäusespannung aufgenommen wurden, ergaben sich mit positiver Spannung die in Fig. 8 dargestellten Kurven. Man sieht, daß erstens der Bereich sowohl für $\alpha$-

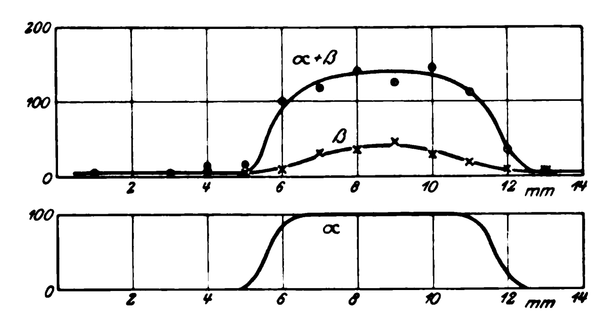



Fig. 8. Empfindlichkeitskurven an der Stirnwand; +-Spannung.

wie $\beta$-Strahlen kleiner ist, und daß zweitens innerhalb dieses Bereichs die $\beta$-Strahlen nur rund den vierten Teil der Ausschläge hervorrufen wie bei negativer Spannung; die Zahl der $\alpha$-Ausschläge ist dieselbe. Hierbei wurde allerdings mit der +-Spannung nicht bis an die alleräußerste Grenze gegangen, so daß sich vielleicht die Zahl der $\beta$-Ausschläge noch um ein weniges hätte vergrößern lassen.

b) Der Achsenschnitt des empfindlichen Bereichs wurde in folgender Weise festgestellt (Fig. 9). Die Seitenwand des Zählergehäuses wurde mit einer Reihe von sechs Löchern von 0.5 mm Durchmesser versehen. Mittels eines kleinen Schlittens, welcher immer nur ein Loch freigab, wurde eine quer zur Zählerachse liegende, 11 mm lange lineare $\alpha$- und $\beta$-Strahlenquelle in festem Abstand (10 mm) über die Löcher geführt. Als Strahlenquelle diente ein altes Emanationsröhrchen, welches in der Längsrichtung so angeschliffen war, daß es einen 1 mm weiten Spalt bildete. Die Ergebnisse der Zählungen für $\alpha$- und $\beta$-Strahlen zeigt Fig. 10. Die $\alpha$-Kurve kann nach Anbringung kleiner Korrektionen für die endliche Tiefe der Löcher und den schrägen Strahlendurchgang direkt als ein Bild für die relativen Durchmesser des empfindlichen Bereichs in verschiedenen Entfernungen von der Spitze betrachtet werden. Legt man für die Front des Zählers den unter a) gefundenen Durchmesser zu-

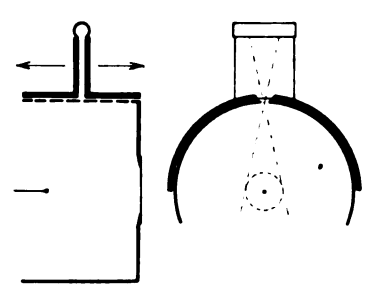


Fig. 9. Ausmessung des empfindlichen Bereichs in verschiedenen Tiefen.

grunde, so ergibt sich schließlich die in Fig. 11 dargestellte Begrenzung des empfindlichen Bereichs für $\alpha$-Strahlen. Die für $\beta$-Strahlen auf diese Weise gefundenen Ergebnisse sind nicht verwendbar, da die Zerstreuung der $\beta$-Strahlen auf ihrem Wege durch den Zähler zu stark ist. Man geht aber wohl kaum fehl, wenn man die Form des $\beta$-Bereichs ebenso wie die des $\alpha$-Bereichs, nur entsprechend den an der Front gefundenen Verhältnissen schmaler annimmt.

Zur Kontrolle wurde noch in der Seitenwand des Zählergehäuses ein mit Aluminiumfolie verklebter Schlitz angebracht und der unter a)

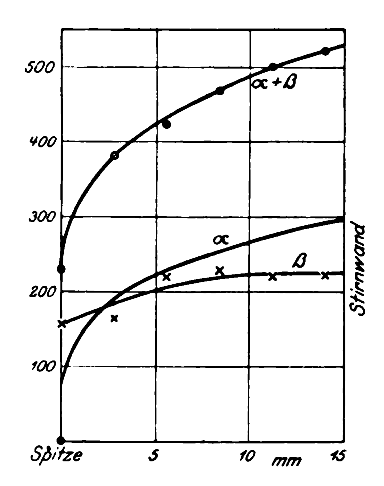



Fig. 10. Relative Breite des empfindlichen Bereichs in verschiedenen Tiefen.

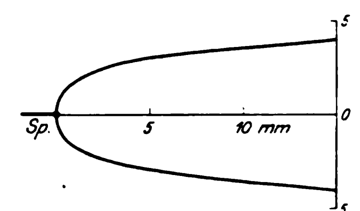



Fig. 11. Form des α-Bereichs.

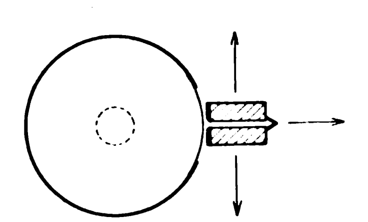


Fig. 12. Messung der Breite des empfindlichen Bereichs 4,5 mm vor der Spitze.

beschriebene kleine Strahler in einer Richtung senkrecht zur Zählerachse vorbeigeführt (Fig. 12). Auf diese Weise wurde der Durchmesser des $\alpha$-Bereichs in einer Entfernung von nur 4,5 mm vor der Spitze zu 5,8 mm festgestellt, in genauer Übereinstimmung mit dem vorher gefundenen Verlauf der Grenzfläche. Auch die gefundene Zahl der $\alpha$-Teilchen war dieselbe wie an der Frontseite.

c) Um schließlich noch ganz sicherzustellen, daß der empfindliche Bereich in der Zählerachse und nicht etwa an der Gehäusewand liegt, wurde in der Anordnung der Fig. 12 das Präparat schrittweise vom Zähler entfernt. Fig. 13 zeigt das Resultat der Zählungen. Durch den Pfeil ist diejenige Entfernung angezeigt, bei welcher das Reichweitenende der $\alpha$-Strahlen nach Fig. 11 gerade aus dem empfindlichen Bereich austreten müßte. Der Knick in der Kurve zeigt, daß dies in der Tat der Fall ist.

Diese Ergebnisse lassen sich so verstehen, daß der empfindliche Bereich durch eine Schar von Kraftlinien begrenzt wird. Es ist daher wahrscheinlich, daß die überraschend große Ausdehnung des Bereichs

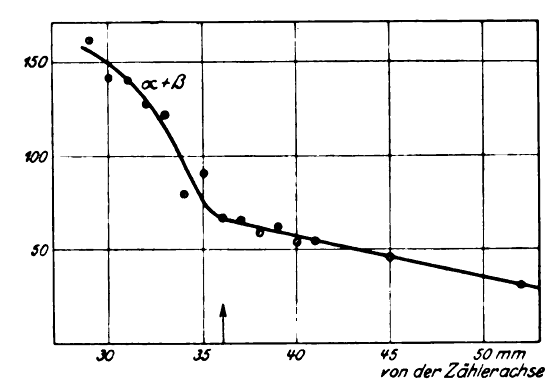



Fig. 13. Empfindlichkeitskurve für verschiedene Entfernungen des Präparats.

der Kugelform der „Spitze" zuzuschreiben ist, und daß sich mit einer einseitig geschärften Spitze weniger günstige Verhältnisse ergeben würden[1]).

---

Das Röntgenrohr mit Mo-Anode wurde mir im Frankfurter Universitätsinstitut für physikalische Grundlagen der Medizin (Direktor Prof. Dessauer) von Herrn Dr. E. Lorenz freundlicherweise hergestellt. Für das Glühventil habe ich der Osram G. m. b. H., insbesondere deren Direktor, Herrn Dr. K. Mey, zu danken, ebenso Herrn Dr. Mehnert von der Studien-Gesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern) für die bereitwillige Überlassung des Argons.

Charlottenburg, den 11. März 1926.

[1]) Mit den experimentellen Angaben von Kutzner stehen unsere Ergebnisse nicht im Widerspruch, obwohl Kutzner zu dem Schlusse kommt, daß nur die unmittelbare Nachbarschaft der Stirnwand empfindlich sein soll. (W. Kutzner, ZS. f. Phys. **28**, 117, 1924.)

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

# Über das erste Li-Funkenspektrum.

Von **Hermann Schüler** in Potsdam.

(Eingegangen am 29. April 1926.)

Es werden Serien- und Termwerte des Parlithium-Funkensystems mitgeteilt. Sehr starke, in kein Li-Funkensystem einzuordnende Li-Linien werden als Li-Bogenlinien gedeutet, die dann ausgestrahlt werden, wenn die beiden inneren Elektroden sich nicht in der normalen Helium-Anordnung, sondern in der Anordnung eines angeregten Zustandes befinden.

In einer vorläufigen Mitteilung in den „Naturwissenschaften“ hat der Verfasser die ersten rohen Messungen über das erste Li-Funkenspektrum veröffentlicht und eingehendere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Diese sind jetzt, soweit sie sich auf das Gebiet 2000 bis 7000 Å.-E. beziehen, zu einem gewissen Abschluß gelangt.

Die ersten Angaben [1] [2]) über das dem Orthohelium, dem sogenannten Dublettsystem, entsprechende Ortholithium-Funkensystem wurden von S. Werner [3] [4] in zwei Untersuchungen bestätigt; die zweite enthält eine genauere Bestimmung der Wellenlängen und eine Berechnung des Termsystems. Von den Parlithium-Funkenserien ist bis jetzt nur die Serie $3D - mF$ übereinstimmend festgelegt. Die anderen Serien sind wegen ihrer geringen Intensität noch nicht gefunden worden, und die darüber geäußerten Vermutungen werden, wie die nachfolgenden Resultate zeigen, nicht bestätigt. Die durch Verbesserung der Lichtquelle [5] gesteigerte Intensität des Funkenspektrums hat nun eine weitere Analyse des Spektrums ermöglicht. Für den sichtbaren Teil stand ein kleines Plangitter mit Glasapparatur 16 Å.-E./mm zur Verfügung, der ultraviolette Teil bis 2100 Å.-E. wurde mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen aufgenommen. Der maximale Fehler in den Messungen beträgt bei den verhältnismäßig kleinen Dispersionen $\Delta\nu = 3$ bis 4 Einheiten.

---

[1] Naturwissenschaften **12**, 579, 1924, Nr. 28.
[2] H. Schüler, Ann. d. Phys. (4) **76**, 292, 1925.
[3] S. Werner, Nature, Febr. 1924.
[4] Derselbe, Nature, Oktober 1925.
[5] H. Schüler, ZS. f. Phys. **35**, 323, 1926.

In Tabelle 1 sind die Linien mit ihrer Serienbezeichnung und der geschätzten Intensität zusammengestellt.

Tabelle 1.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 *P* — 4 *S* | 5038,2 | (?) | 3 *P* — 6 *D* | 2767,0 | (4) |
| 3 *P* — 4 *D* | 4788,5 | (2) | 3 *D* — 6 *F* | 2730,5 | (5) |
| 3 *D* — 4 *F* | 4678,2 | (8) | 3 *P* — 7 *S* | 2551,7 | (1) |
| 3 *P* — 5 *S* | 3306,3 | (4) | 3 *P* — 7 *D* | 2539,4 | (1,5) |
| 3 *P* — 5 *D* | 3249,9 | (5) | 3 *D* — 7 *F* | 2508,83 | (3) |
| 3 *D* — 5 *F* | 3199,43 | (7) | 3 *P* — 8 *D* | 2410,85 | (0) |
| 3 *P* — 6 *S* | 2790,39 | (2) | 3 *D* — 8 *F* | 2383,26 | (0) |

Tabelle 2 enthält die berechneten Termwerte und in Klammern die effektiven Quantenzahlen.

Tabelle 2.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 *S* | 28 489,5 | (3,925) | 6 *D* | 12 202,4 | (5,9974) |
| 5 *S* | 18 095,3 | (4,925) | 7 *D* | 8 964,4 | (6,9972) |
| 6 *S* | 12 505 | (5,924) | 8 *D* | 6 865,4 | (7,9956) |
| 7 *S* | 9 154 | (6,924) | | | |
| 3 *P* | 48 332 | (3,0135) | 4 *F* | 27 434,9 | (3,9998) |
| | | | 5 *F* | 17 558,2 | (4,9997) |
| 3 *D* | 48 804,7 | (2,9988) | 6 *F* | 12 192,1 | (5,9999) |
| 4 *D* | 27 454,4 | (3,9983) | 7 *F* | 8 957,4 | (7,0000) |
| 5 *D* | 17 570,7 | (4,9979) | 8 *F* | 6 858,3 | (7,9998) |

In Tabelle 3 sind die effektiven Quantenzahlen vom Parhelium- und Parlithium-Funkensystem eingetragen.

Tabelle 3.

| | $N_{He}$ 109 722,4 Parhelium | 4 $N_{Li}$ 438 913,76 Parlithium | | $N_{He}$ 109 722,4 Parhelium | $N_{Li}$ 438 913,76 Parlithium |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 *S* | 0,7438 | | 4 *D* | 3,9980 | 3,9983 |
| 2 *S* | 1,8507 | | 5 *D* | 4,9979 | 4,9979 |
| 3 *S* | 2,8566 | | 6 *D* | 5,9978 | 5,9974 |
| 4 *S* | 3,8583 | 3,925 | 7 *D* | 6,9978 | 6,9972 |
| 5 *S* | 4,8590 | 4,925 | 8 *D* | 7,9979 | 7,9956 |
| 6 *S* | 5,8594 | 5,924 | | | |
| 7 *S* | 6,8596 | 6,924 | 4 *F* | 3,9999 | 3,9998 |
| | | | 5 *F* | 4,9989 | 4,9997 |
| 3 *P* | 3,0113 | 3,0135 | 6 *F* | | 5,9999 |
| | | | 7 *F* | | 7,0000 |
| 3 *D* | 2,9982 | 2,9988 | 8 *F* | | 7,9998 |

Im Hinblick auf die Verhältnisse beim Helium lassen sich die Termwerte $2P$, $3S$, $2S$, $1S$ vom $Li^+$ abschätzen. $1S$ ergibt einen Wert von $648000 \pm 32000$, d. h. die Energie, um das zweite Elektron aus dem Li-Atom zu entfernen, hat den hohen Wert von 80 Volt ± 4 Volt und die erste Anregungsstufe $2S - 2s$ von 64 Volt ± 4 Volt, entsprechend den Werten 24,5 und 19,7 Volt beim Helium. Die Serie $3S - mP$, die in dem untersuchten Wellenlängengebiet liegen muß, hat sich noch nicht feststellen lassen; ihre Intensität ist voraussichtlich gering. Zu erwarten sind außerdem die Hauptserie

$1S - mP$ zwischen 200 und 150 Å.-E. und
$2P - 3S$ bei $\sim$ 1749 Å.-E.,
$2P - 3D$ bei $\sim$ 1677 Å.-E.,
$2S - 3P$ bei $\sim$ 1411 Å.-E. und
$2S - 2P$ zwischen 9100 und 9500 Å.-E.

Bei dieser Kenntnis der Li-Funkentermsysteme läßt sich zeigen, daß in Analogie zum He Kombinationslinien zwischen den beiden Systemen in dem untersuchten Gebiete nicht vorkommen; andererseits zeigt Tabelle 4, daß gerade ganz besonders starke Li-Linien nicht zu den beiden Seriensystemen gehören.

Tabelle 4.

Li-Linien, die nicht eingeordnet sind.

| | | |
|---|---|---|
| 3714,3 | (9) | [Feinstruktur gefunden, l. c.] [1]) |
| 3619,4 | (8) | |
| 2934,1 | (10) | (Feinstruktur gefunden, l. c.) |
| 2868,7 | (4) | |
| 2336,97 | (6) | |
| 5220 | (5) | Li ? |
| 5223 | (2) | Li ? |
| 5393 | (2) | Li ? |

Die Linie 2934,9 hat Mohler[2]) bei Elektronenanregung von bereits 50 Volt erhalten, während die erste Anregungsstufe des $Li^+$ nach obiger Schätzung etwa 64 Volt beträgt. Daraus geht auch hervor, daß mindestens diese Linie nicht dem $Li^+$ zuzuordnen ist. Denkt man sich

[1]) Die Tatsache, daß keine von den Li-Linien, an denen Feinstruktur beobachtet wurde, zum Parlithiumsystem gehört, läßt also die Möglichkeit offen, daß dieses System wirklich aus einfachen Linien besteht. Es soll demnächst versucht werden, die Linien mit Feinstruktur bei größerer Dispersion zu beobachten.

[2]) F. L. Mohler, Phys. Rev. **28**, 1924.

nun das neutrale Li-Atom so angeregt, daß ein Elektron aus der He-Schale angeregt wird, dann sind dazu wegen des dritten äußeren Elektrons weniger als 64 Volt nötig. Man könnte hier also Li-Bogenlinien vermuten, die erst nach Anregung zweier Elektronen ausgestrahlt werden. Die geringen Energiedifferenzen zwischen den Anfangs- und Endbahnen bei diesen Linien weisen dann darauf hin, daß auch in den Endbahnen die He-Schale noch angeregt ist, weil sonst die Linien im fernsten Schumanngebiet liegen müßten.

Für die Überlassung des Hilger-Quarzspektrographen, mit dem das Spektrum im Ultraviolett aufgenommen wurde, sei der Notgemeinschaft vielmals gedankt.

---

# Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper.

Von **J. Frenkel**[1]) in Leningrad.

(Eingegangen am 7. Mai 1926.)

I. Die Schubfestigkeit kristallinischer Körper wird mit der statischen Reibung zwischen zwei verschiedenen Körpern verglichen und auf Grund eines anschaulichen „Feilenmodells“ eine qualitative Auffassung beider Erscheinungen skizziert, wobei der Einfluß der Temperatur auch qualitativ beurteilt wird. II. Zur Berechnung der Zug- und Schubfestigkeit wird ein angenähertes Verfahren benutzt, indem die potentielle Energie zweier Kristallhälften als eine Funktion ihrer relativen Verschiebung, bei Fehlen irgend einer Volumendeformation, betrachtet wird. Diese Energie wird auf Grund der elektrischen Theorie der Kohäsionskräfte für den absoluten Nullpunkt der Temperatur berechnet und durch eine zusätzliche „nicht Coulombsche“ Energie ergänzt. Daraus lassen sich näherungsweise die Elastizitätsmoduln und die entsprechenden Festigkeitsgrenzen (normale und tangentielle) berechnen. Es werden beispielsweise die (100)- und (110)-Ebenen von Steinsalz betrachtet. Die durch die Volumendeformation bedingte Korrektion ergibt sich an diesem Beispiel als unbeträchtlich. Die Temperaturabhängigkeit der Energie wird mittels der allgemeinen statistischen Prinzipien bestimmt. Für die Elastizitätsmoduln scheint zwischen Theorie und Erfahrung eine quantitative Übereinstimmung zu bestehen. Für die entsprechenden Festigkeitsgrenzen sind nur qualitative Schlüsse gezogen, die auch mit der Erfahrung übereinstimmen.

§ 1. Einleitung. Die unelastische Deformation eines festen kristallinischen Körpers entsteht bekanntlich durch Gleitung zweier Teile desselben Kristalls (oder Kristallits) aufeinander. Dabei sind die Gleitebenen und Gleitrichtungen für jeden Körper im allgemeinen eindeutig bestimmt. Ferner fängt die Gleitung an bei einem bestimmten minimalen Wert der Schubspannung (parallel zu der erwähnten Ebene und Richtung) und ist von der Normalspannung ganz unabhängig[2]).

Nach Versuchen von A. Joffé und seinen Mitarbeitern[3]) ist die Elastizitätsgrenze von Steinsalzkristallen von der Temperatur stark abhängig und zwar in der Weise, daß sie bei Erhöhung der Temperatur bis zum Schmelzpunkt stetig bis Null abfällt. Im Falle von Wismut- und Zink-Einzelkristalldrähten dagegen ist die Elastizitätsgrenze beim Schmelzpunkt, nach Georgieff und Schmid[4]), von Null verschieden, jedenfalls aber schon etwa zweimal kleiner als bei Zimmertemperatur.

[1]) International Education Board Fellow für 1926.
[2]) G. Masing und M. Polanyi, Ergeb. d. exakt. Naturw. **2**, 177, 1923.
[3]) ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.
[4]) Ebenda **36**, 759, 1926.



Daraus scheint zu folgen, daß beim absoluten Nullpunkt die Elastizitätsgrenze einen sehr hohen Wert erreichen kann, vielleicht von derselben Größenordnung wie die Festigkeit, d. h. die kleinste Normalspannung, welche für das Zerreißen des betreffenden Körpers notwendig ist.

Die Festigkeitsgrenze scheint eine von der Temperatur fast unabhängige Größe zu sein; es sei ferner daran erinnert, daß sie sich in der technischen Praxis viel kleiner ergibt als die theoretische Festigkeit, welche sich z. B. auf Grund der elektrischen Theorie der festen Körper berechnen läßt. Auf diese Frage, die schon als erledigt angesehen werden darf, wollen wir hier nicht eingehen. Wir wollen aber versuchen, die Elastizitätsgrenze, d. h. die tangentielle Festigkeit oder die „Schubfestigkeit" der Kristalle theoretisch zu erklären.

## I. Qualitative Betrachtungen.

§ 2. Modellmäßige Darstellung und Zusammenhang mit der statischen Reibung. Als Ausgangspunkt für unsere Theorie wollen wir die Analogie benutzen, die zwischen der Schubfestigkeit eines Kristalls und der statischen Reibung zweier verschiedener fester Körper besteht. In der Tat sind beide Erscheinungen voneinander (äußerlich) nur dadurch verschieden, daß die erstere von der Normalspannung unabhängig ist, während die letztere dem Normaldruck, welchem die betreffenden Körper unterworfen sind, proportional ist.

Wir werden zunächst versuchen, die statische Reibung an Hand des folgenden recht groben Modells zu verstehen.

Es seien I und II zwei Feilen (oder Sägen) mit gleichen Zähnen, die im Normalzustand ineinandergreifen. Wir stellen uns vor, daß dabei die Feilen mit einer Normalkraft $P$ aneinandergedrückt werden. Es fragt sich nun, wie groß die kleinste tangentielle Kraft $f$ ist, mit welcher man eine der Feilen (II) ziehen muß, damit sie in bezug auf die andere (I) zu gleiten beginnt.

Wir nehmen dabei an, daß eine statische Reibung im gewöhnlichen Sinne nicht vorhanden ist, d. h. daß bei verschwindender Höhe der Feilenzähne das Gleiten schon für eine unendlich kleine Kraft $f$ eintritt.

Die notwendige Bedingung für den Beginn der Gleitung ist offenbar eine normale Verschiebung von II um die Höhe eines Zahnes ($h$) und zugleich eine tangentielle Verschiebung um die Hälfte seiner Länge ($l$).



Durch Gleichsetzen der dabei aufgewandten Arbeit $f\frac{l}{2}$ und des Zuwachses der potentiellen Energie von II relativ zu I $Ph$ bekommen wir

$$f = 2\frac{h}{l}P. \tag{1}$$

Das ist der gesuchte minimale Wert der Schubkraft $f$. Die Größe $2\frac{h}{l}$ spielt dabei die Rolle eines „Reibungswinkels". In der Tat, sie ist gleich dem Tangens des Winkels, auf welchen die beiden Feilen zur horizontalen Ebene geneigt werden sollen, damit die Schwerkraft die Gleitung der oberen (II) auf der unteren (I) hervorrufen kann.

Jede Hälfte eines Feilenzahnes stellt eine „geneigte Ebene" dar, und die Gleichung (1) ist bekanntlich nichts anderes als die Gleichgewichtsbedingung eines Körpers, der den Kräften $P$ und $f$ unterworfen ist, auf einer solchen Ebene.

Die Längsverschiebung $x = \frac{l}{2}$ kann man als eine „Vorverschiebung" betrachten. Wenn $x < \frac{l}{2}$ ist, so fällt die Feile II bei Aufheben der Kraft $f$ in ihre ursprüngliche Lage zurück (eine Art „elastischer Deformation"); dagegen bleibt sie bei $x > \frac{l}{2}$ in einer um ein Vielfaches der Zahnlänge verschobenen Lage („unelastische Deformation"). Bei jeder elementaren Verschiebung (um eine Strecke $l$) muß die potentielle Energie $Ph$ in Wärmeenergie umgewandelt werden.

§ 3. Abschätzung der Schubfestigkeit. Das Verhältnis des betrachteten Modells zu den reellen Vorgängen ist ganz einleuchtend. Und zwar entspricht im Falle der statischen („äußeren") Reibung zwischen zwei verschiedenen Körpern den Feilenzähnen eine gewisse Rauhigkeit der aneinander liegenden Oberflächen (sonst müßten beide Körper vermittelst der Kohäsionskräfte sich zu einem einheitlichen Körper vereinigen). Der Umstand, daß die „Berge" und „Täler" der erwähnten Oberflächen keine Regelmäßigkeit, wie die Feilenzähne, besitzen, ist offenbar unwesentlich. Die Reibungskraft kann näherungsweise durch die Formel (1) bestimmt werden, wobei unter $h$ und $l$ die mittlere Höhe bzw. mittlere Länge der „Berge" oder „Täler" zu verstehen ist.

In Wirklichkeit werden aber die Verhältnisse etwas komplizierter durch den Umstand, daß an den Stellen, wo die aneinander liegenden Oberflächen sich tatsächlich berühren, d. h. wo sie sich in einem Abstand

von der Größenordnung eines Molekulardurchmessers befinden, die Kohäsionskräfte ins Spiel treten und eine zusätzliche Reibung bedingen.

Diese zusätzliche Reibung ist ihrem Wesen nach mit der Schubfestigkeit zweier Teile eines und desselben Körpers identisch. Damit kommen wir auf die Frage nach dem Wesen der Schubfestigkeit eines festen kristallinischen Körpers zurück. Die vorhergehenden Betrachtungen ermöglichen, diese Frage folgendermaßen zu lösen.

Auch in dem Falle, daß die sich berührenden Oberflächen zweier Körper oder Körperteile makroskopisch vollständig glatt (eben) sind, muß doch bei ihnen eine gewisse mikroskopische — molekulare oder atomare — Rauhigkeit bestehen. Und zwar können die Oberflächenatome als „Feilenzähne" aufgefaßt werden, deren Länge dem Atomabstand gleich ist, während ihre Höhe von der Beschaffenheit des oberflächlichen Kraftfeldes in einer direkt noch nicht zu übersehenden Weise abhängt. Die Rolle der die beiden Körper oder Körperteile aneinanderdrückenden äußeren Kraft spielt dabei die Kohäsionskraft, oder, genauer gesagt, die elastische Spannung, die zu überwinden ist, wenn die betreffenden Körperteile voneinander entfernt werden. — Ist nämlich diese Querverschiebung gleich $h$ und der Normalabstand der beiden Oberflächenschichten $\delta$, so ist (bei $h \ll \delta$) die Normalspannung gleich $E\frac{h}{\delta}$, wo $E$ den Elastizitätsmodul bedeutet und die entsprechende potentielle Energie (pro Flächeneinheit) $\frac{1}{2}E\frac{h^2}{\delta}$ ist. Setzt man dies gleich der Arbeit der Schubkraft $f$ für eine „Halbzahnverschiebung" $\frac{l}{2} \sim \frac{\delta}{2}$, so wird

$$f \simeq E\frac{h^2}{\delta^2}. \tag{2}$$

Dies ist die angenäherte Formel für die Schubspannung, welche der Elastizitätsgrenze entspricht. Es sei bemerkt, daß $E$ von der Größenordnung $10^{12}\,\mathrm{dyn/cm^2}$ ist und $\delta \simeq 10^{-8}$ cm. Was die Größenordnung von $f$ anbetrifft, so ist sie für Bi bei der Schmelztemperatur gleich etwa $10^2\,\mathrm{g/mm^2}$, d. h. $10^7\,\mathrm{dyn/cm^2}$. Daraus ergibt sich nach Gleichung (2) $\frac{h}{\delta} \simeq 10^{-2}$. Mit sinkender Temperatur muß die effektive „Zahnhöhe" $h$ wachsen; es ist aber von vornherein klar, daß sie immer erheblich kleiner als $\delta$ (oder $l$) bleiben muß.

Ein wesentlicher Punkt unserer Theorie der Schubfestigkeit besteht gerade in der Einführung der Normalverschiebung $h$ als Vorbedingung

für den Gleitungsvorgang, d. h. für eine makroskopische tangentielle Verschiebung der betreffenden Körperteile. Diese Normalverschiebung wird durch die Schubkräfte etwa auf dieselbe Weise hervorgerufen, wie die Querkontraktion eines Stabes durch eine longitudinale Dehnungskraft. Die Tatsache, daß sie bisher nicht beobachtet wurde, erklärt sich dadurch, daß sie bei kleinen tangentiellen Verschiebungen proportional dem Quadrat von ihnen, und nicht der ersten Potenz, anwächst (siehe unten § 8). Die Bedeutung der Normalverschiebung liegt in der Verminderung der Kräfte, die der tangentialen Verschiebung (Gleitung) entgegenstehen; denn bei wachsender Entfernung der betrachteten Schichten voneinander vermindern sich die zwischen ihnen wirkenden Kohäsionskräfte sehr rasch.

§ 4. Der Einfluß der Wärmebewegung. Die Wärmebewegung in festen Körpern besteht erstens in Schwingungen der Atome um gewisse Gleichgewichtslagen, und zweitens in einer verhältnismäßig langsamen Verschiebung dieser Gleichgewichtslagen („Platzwechselvorgang")[1].

Was die Schwingungsbewegung betrifft, so kann man behaupten, daß ihre Komponenten parallel zur Gleitebene die Schubfestigkeit herabzusetzen, die dazu senkrechte Komponente sie dagegen zu erhöhen strebt. Dabei ist folgendes zu betonen. Solange der betrachtete Kristallkörper sich in dem normalen (undeformierten) Zustand befindet, sind diese Wärmeschwingungen bei nicht zu hoher Temperatur klein und haben nur einen geringen Einfluß auf seine elastischen Eigenschaften. Ist aber der Körper einer genügend großen Schubkraft unterworfen, so daß die Längsverschiebung sich dem Grenzwert nähert, welcher der Elastizitätsgrenze beim absoluten Nullpunkt der Temperatur entspricht, so muß die rücktreibende Kraft, durch welche die Wärmeschwingungen in der Längsrichtung unterhalten werden, zu Null streben. Dementsprechend müssen diese Schwingungen (bei der betrachteten Temperatur) hinsichtlich ihrer Amplitude außerordentlich stark werden, und den Zusammenbruch des Körpers in irgend einer Ebene — d. h. den Gleitungsvorgang — bei einer „kritischen" Verschiebung hervorrufen, die viel kleiner als die oben erwähnte Grenzverschiebung (d. h. kritische Verschiebung bei $T = 0$) ist. Diese Erscheinung hat eine große Ähnlichkeit mit der Erscheinung der Dichteschwankungen in einer Flüssigkeit. Diese Schwankungen werden bekanntlich außerordentlich stark in der Nähe der kritischen Temperatur, weil dabei der Kompressibilitätsmodul zu Null strebt. Man könnte

[1] Vgl. meine Arbeit „Über die Wärmebewegung in festen und flüssigen Körpern", ZS. f. Phys. **35**, 652, 1926.

aber — wenigstens prinzipiell — dieselbe Erscheinung nicht durch Erwärmung der Flüssigkeit, sondern durch allseitigen Zug hervorrufen.

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß die Schubfestigkeit mit steigender Temperatur viel rascher als z. B. der Scherungsmodul abfallen kann.

Da der Platzwechselvorgang mit einer teilweisen Dissoziation des Kristallgitters verknüpft ist, und da im flüssigen Zustand, wo diese Dissoziation vollständig wird, die Schubfestigkeit anscheinend verschwindet, so könnte man vermuten, daß auch in dem festen Zustand die durch (2) ausgedrückte Schubfestigkeit im Verhältnis $1 - D : 1$, wo $D$ den Dissoziationsgrad bedeutet, herabgesetzt werden sollte. Man kann sich aber leicht überlegen, daß diese Vermutung ganz unberechtigt ist.

Und zwar verschieben sich die einzelnen Atome bei dem Platzwechselvorgang ganz unabhängig voneinander, weshalb diese Bewegung als eine Selbstdiffusionsbewegung aufgefaßt werden kann. Damit ist aber eine gewisse Viskosität verknüpft, die nicht nur in amorphen — festen oder flüssigen — Körpern, sondern auch in kristallinischen sich durch ein (vielleicht sehr langsames) Fließen unter Wirkung von beliebig kleinen Schubkräften äußern muß. Dieser Fließvorgang, bei welchem die verschiedenen Atome sich ganz unabhängig voneinander nach verschiedenen Richtungen (die nur im Mittel mit der Fließrichtung übereinstimmen) verschieben, hat aber nichts zu tun mit dem von uns betrachteten Gleitvorgang, bei welchem zwei aneinanderliegende Teile eines Kristalls als Ganzes verschoben werden. Sehen wir von den Komplikationen, welche bei dauernder Verschiebung eintreten, ab, so muß man folglich behaupten, daß der Platzwechselvorgang, d. h. der Diffusionsanteil der Wärmebewegung, keinen Einfluß auf die Schubfestigkeit ausüben kann.

Dagegen ist es a priori nicht ausgeschlossen, daß die thermische Ausdehnung nebst der Schwingungsbewegung eine für die Schubfestigkeit wesentliche Rolle spielen kann. Diese Frage werden wir in § 11 näher diskutieren.

## II. Quantitative Theorie.

§ 5. Allgemeine Formulierung der Theorie. Es seien I und II die untere und obere Hälfte eines Kristalls, den wir uns aus horizontalen Schichten zusammengesetzt denken. Wir führen ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, dessen $XY$-Ebene mit der obersten Schicht der unteren Hälfte zusammenfällt und dessen $Z$-Achse nach oben

(d. h. von I nach II) gerichtet ist. Im Normalzustand des Kristalls sei der Abstand zwischen den beiden Grenzschichten von I und II, d. h. die $z$-Koordinate der untersten Schicht von II, $\delta$.

Wir stellen uns nun vor, daß die obere Hälfte des Kristalls einer genügend kleinen Schubkraft $f$ mit den Komponenten $f_x$ und $f_y$ ($f_z = 0$) unterworfen ist, und wollen ihre Verschiebung auf Grund der vereinfachenden Annahme berechnen, daß sie, ebenso wie die (festgehaltene) untere Hälfte, keine innere Veränderung erfährt, d. h. undeformiert bleibt [die entsprechenden inneren Deformationen werden wir später (§ 10) berücksichtigen]. — Zur Berechnung dieser Verschiebung, deren Komponenten wir mit $\xi$, $\eta$, $\zeta$ bezeichnen werden, muß die gegenseitige potentielle Energie $U$ der beiden Hälften als eine bekannte Funktion von $\xi$, $\eta$, $\zeta$ vorausgesetzt werden. Dann gilt

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = f_x, \quad \frac{\partial U}{\partial \eta} = f_y, \quad \frac{\partial U}{\partial \zeta} = 0. \tag{3}$$

Die letzte dieser Gleichungen zeigt, daß im allgemeinen [1]) die von der horizontalen Schubkraft bedingte Verschiebung eine von Null verschiedene vertikale (normale) Komponente $\zeta$ besitzen muß, die als eine bestimmte Funktion der horizontalen Komponenten $\zeta(\xi, \eta)$ anzusehen ist.

Die Gleichungen (3) setzen voraus, daß ein Gleichgewicht zwischen der äußeren Kraft und der inneren (zwischen I und II tätigen) elastischen Kraft bestehen kann. Wir denken uns nun, daß die Kraft $f$ bei unveränderter Richtung, welche durch das Verhältnis $f_y/f_x = \lambda$ bestimmt ist, ständig anwächst. Dann muß bei einer bestimmten Verschiebung $\xi$, $\eta$, $\zeta$ der Maximalwert der elastischen Gegenkraft für die betreffende Richtung $\sqrt{\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)^2} = \sqrt{1+\lambda^2}\,\frac{\partial U}{\partial \xi}$ erreicht werden, und bei fernerem Anwachsen von $f$ der Gleitvorgang beginnen. Wir können also die Schubfestigkeit des betrachteten Kristalls für die $XY$-Ebene und die $\lambda$-Richtung durch das Maximum des Ausdrucks

$$f = \sqrt{1+\lambda^2}\,\frac{\partial U}{\partial \xi} \tag{4}$$

unter den Zusatzbedingungen

$$\lambda \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{\partial U}{\partial \eta} = 0 \tag{4a}$$

[1]) Sofern $U$ nicht additiv, d. h. in der Form $U_1(\xi, \eta) + U_2(\zeta)$ darstellbar ist.

und
$$\frac{\partial U}{\partial \zeta} = 0 \tag{4 b}$$
bestimmen. Führt man zwei Lagrangesche Multiplikatoren $\mu$ und $\nu$ ein, so wird die Bedingung des Maximums von (4), d. h. von $\partial U / \partial \xi$, durch die Gleichung
$$\delta\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right) + \mu \delta \left(\lambda \frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{\partial U}{\partial \eta}\right) + \nu \delta \left(\frac{\partial U}{\partial \zeta}\right) = 0$$
ausgedrückt, d. h. durch die Gleichungen
$$\left.\begin{aligned}(1+\mu\lambda)\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} - \mu \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta} + \nu \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \zeta} &= 0,\\ (1+\mu\lambda)\frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta} - \mu \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} + \nu \frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \zeta} &= 0,\\ (1+\mu\lambda)\frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \zeta} - \mu \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta} + \nu \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta^2} &= 0.\end{aligned}\right\}$$
Damit diese Gleichungen lösbar sind, muß ihre Determinante verschwinden. Wir bekommen also die folgende, von $\lambda$, $\mu$ und $\nu$ unabhängige Gleichung
$$H \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \eta} & \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \zeta} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \xi} & \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \zeta} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta \partial \xi} & \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta \partial \eta} & \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta^2} \end{vmatrix} = 0, \tag{5}$$
die in Verbindung mit (4 a) und (4 b) den gesuchten Maximalwert von (4) und die entsprechende Grenzverschiebung $\xi$, $\eta$, $\zeta$ vollständig bestimmt [1]).

Es kann speziell der Fall eintreten, daß die horizontale Verschiebung immer parallel der Schubkraft $f$ bleibt. Legt man die $X$-Achse in diese ausgezeichnete Richtung, so wird $\eta = 0$, $\frac{\partial U}{\partial \eta} = 0$, $\frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \xi} = \frac{\partial^2 U}{\partial \eta \partial \zeta} = 0$ und $\left(\text{wegen } \frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} \neq 0\right)$
$$H' \equiv \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} & \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \zeta} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta \partial \xi} & \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta^2} \end{vmatrix} = 0. \tag{5 a}$$

[1]) Diese Hessesche Gleichung könnte man auch sofort aus der Betrachtung der zweiten Variation der Energie $U$ ableiten.

Es sei bemerkt, daß die dargelegte Methode auch zur angenäherten Berechnung der gewöhnlichen Festigkeit oder „Zugfestigkeit" angewandt werden kann. Dazu brauchen wir nur die Gleichungen (3) durch $\frac{\partial U}{\partial \zeta} = f_z = f$ zu ersetzen (die horizontalen Verschiebungen $\xi$, $\eta$ müssen, da innere Deformationen der beiden Kristallhälften ausgeschlossen sind, offenbar gleich Null bleiben) und die Bedingung (5a) durch die Gleichung

$$H'' = \frac{\partial^2 U}{\partial \zeta^2} = 0, \tag{5b}$$

welche das Maximum von $\frac{\partial U}{\partial \zeta}$ bestimmt.

§ 6. **Bestimmung des elektrischen Anteils der gegenseitigen Energie** $U$. Die praktische Durchführung des obigen Rechnungsschemas setzt die Kenntnis der Energie $U$ als Funktion der Verrückungskomponenten $\xi$, $\eta$, $\zeta$ voraus. Zur Bestimmung dieser Funktion wollen wir sie zunächst als Summe zweier Anteile betrachten, deren einer, $V$, den Coulombschen Kräften zwischen den sich in den beiden Kristallhälften befindenden elektrischen Ladungen entspricht, während der andere, $W$, Kräfte nicht Coulombschen Ursprungs (z. B. die durch die Bewegung der Elektronen bedingten Inertialkräfte) repräsentiert. Diese Einteilung der Energie muß etwas allgemeiner aufgefaßt werden als die entsprechende Einteilung in der Bornschen Theorie der heteropolaren Kristalle (wo $V$ der Energie der als Punktladungen gedachten Ionen gleichgesetzt wird). Und zwar wollen wir die „elektrische" Energie $V$ auch bei den homöopolaren und metallischen Kristallkörpern beibehalten, und das folgende allgemeine Verfahren für ihre Berechnung einschlagen.

An der Oberfläche jedes materiellen Körpers muß ein gewisses elektrisches Feld haften. Im Falle einer Kristalloberfläche muß dieses Feld in verschiedenen zu ihr parallelen Ebenen eine periodische Struktur besitzen, die der periodischen Struktur der Oberflächenschicht (und der ihr parallelen inneren Schichten) vollständig entspricht. Und zwar muß, wenn sich diese Schicht aus Elementarparallelogrammen mit den Seiten $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{b}$ zusammensetzt, die Periodizität des elektrischen Oberflächenfeldes durch dasselbe Parallelogrammennetz charakterisiert werden.

Der Einfachheit halber wollen wir zunächst annehmen, daß diese Parallelogramme rechteckig sind.

Fällt die $X$-Achse in die Richtung von $\mathfrak{a}$ und die $Y$-Achse in die Richtung von $\mathfrak{b}$, so muß das elektrische Potential $\varphi$, das durch die Hälfte I

des Kristalls an seiner Oberfläche erzeugt wird, eine periodische Funktion der Koordinaten $x$ und $y$ sein mit den Perioden $a$ und $b$. Wir können also für $\varphi$ den folgenden allgemeinen Ansatz machen

$$\varphi = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' A_{mn}(z)\, e^{2\pi i\left(\frac{mx}{a} + \frac{ny}{b}\right)}. \tag{6}$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten dieser doppelten Fourierschen Reihe, die als Funktionen von $z$ anzusehen sind, setzen wir die entsprechenden Glieder $\varphi_{mn}$ in die Laplacesche Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0$$

ein. Dabei ergibt sich

$$\frac{d^2}{dz^2} A_{mn}(z) = \left[\left(\frac{2\pi m}{a}\right)^2 + \left(\frac{2\pi n}{b}\right)^2\right] A_{mn}(z),$$

und wegen des Verschwindens von $\varphi$ für $z = +\infty$

$$A_{mn}(z) = B_{mn}\, e^{-\gamma_{mn} z}, \tag{6a}$$

wo zur Abkürzung

$$2\pi \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2} = \gamma_{mn} \tag{6b}$$

gesetzt ist[1]). Wir werden im folgenden auch die Abkürzungen

$$\frac{2\pi}{a} = \alpha, \quad \frac{2\pi}{b} = \beta \tag{6c}$$

benutzen.

Wir sehen also, daß sich das elektrische Oberflächenpotential aus einer Anzahl von in $x$ und $y$ periodischen Summanden zusammengesetzt, die exponentiell mit der Entfernung $z$ abfallen[2]). Dabei muß man wegen $\gamma_{00} = 0$ und der obigen Grenzbedingung ($\varphi = 0$ für $z = +\infty$) $B_{00} = 0$ setzten, d. h. das Wertepaar $m = n = 0$ ausschließen. Dies ist durch den Strich an dem Summenzeichen in (6) angedeutet. — Es sei bemerkt, daß die Koeffizienten $B_{k,0}$ oder $B_{0,k}$ ($k > 0$) im allgemeinen von Null verschieden sein können. Dieser Fall tritt, wie wir später sehen werden, gerade dann ein, wenn $XY$ eine echte Gleitebene und $X$ oder $Y$ die entsprechende Gleitrichtung ist.

Die durch (6) und (6a) ausgedrückte Potentialverteilung kann durch unendlich viele verschiedene Verteilungen der elektrischen Ladungen

---

[1]) Wegen der Realität von $\varphi$ müssen die Koeffizienten $B_{mn}$ die Bedingung $B_{-m,-n} = B^*_{mn}$ erfüllen, wo $B^*$ eine zu $B$ komplex konjugierte Größe bedeutet.

[2]) Siehe E. Madelung, Phys. ZS. **19**, 524, 1918.

unterhalb der Grenzoberfläche ($z = 0$) erzeugt werden. Sie könnte auch speziell durch eine (fiktive) Verteilung der Elektrizität auf der Oberfläche selbst realisiert werden. Die entsprechende fiktive Flächendichte der elektrischen Ladung ist, wegen der resultierenden Symmetrie des Feldes in bezug auf $z$, durch die Gleichung

$$2\pi\sigma = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)_{z=0}$$

gegeben, woraus nach (6) und (6a) folgt:

$$\sigma = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' B_{mn} \frac{\gamma_{mn}}{2\pi} e^{2\pi i(m\alpha x + n\beta y)}. \tag{7}$$

Diese Ergebnisse gelten selbstverständlich nicht nur für das Oberflächenfeld der unteren Hälfte unseres Kristalls, sondern auch für das Oberflächenfeld der oberen Hälfte (II). Dabei ist es nur notwendig, in den vorhergehenden Formeln $z$ durch $z' = \delta - z$ zu ersetzen und statt $B_{mn}$ andere Koeffizienten $B'_{mn}$ einzuführen. In den einfachsten Fällen sind diese Koeffizienten miteinander durch die Beziehungen $B'_{mn} = -B_{mn}$, $B'_{mn} = (-1)^{m+n} B_{mn}$ oder $B'_{mn} = (-1)^m B_{mn}$ verknüpft. Ist die Hälfte II gegen I um eine Strecke mit den Komponenten $\xi$, $\eta$, $\zeta$ verschoben, so drückt sich die entsprechende „effektive Flächendichte der Elektrizität" als Funktion von $x$, $y$ durch die folgende zu (7) ganz analoge Formel aus:

$$\sigma' = \sum_{-\infty}^{+\infty}{}' B'_{m'n'} \frac{\gamma_{m'n'}}{2\pi} e^{i[m'\alpha(x+\xi) + n'\beta(y+\eta)]}. \tag{7a}$$

Die gegenseitige potentielle Energie von I und II kann man nun offenbar durch das Flächenintegral

$$V = \iint \varphi\sigma' \, dx\, dy \tag{8}$$

definieren[1]). Erstreckt man die Integration in (8) auf die Flächeneinheit, so wird für $z = \delta + \zeta$, was einer Normalverschiebung von II gegen I um $\zeta$ entspricht,

$$V = \sum{}' V_{mn} e^{-\gamma_{mn}\zeta + i(m\alpha\xi + n\beta\eta)}, \tag{8a}$$

wo

$$V_{mn} = \frac{\gamma_{mn}}{2\pi} B_{-m,-n} B'_{mn} e^{-\gamma_{mn}\delta} \tag{8b}$$

bedeutet.

---

[1]) Denn diese Energie ist, ebenso wie die entsprechenden Potentiale, von der wirklichen Verteilung der Elektrizität unterhalb und oberhalb der Ebene $z = 0$ unabhängig.

§ 7. **Bestimmung der vollständigen gegenseitigen Energie.** Zu dem elektrischen Anteil der gegenseitigen Energie $U$ müssen wir zur Sicherung der Stabilität (die mittels rein elektrostatischer Kräfte niemals erfüllt werden kann) noch einen „nichtelektrischen" Anteil $W$ hinzufügen ($U = V + W$). Diesen letzteren Anteil könnte man, im Anschluß an den bekannten Bornschen Ansatz, in der Form

$$W = \frac{b}{(\delta + \zeta)^n} \tag{9}$$

darstellen, mit dem wesentlich positiven Koeffizienten $b$.

Es scheint aber zweckmäßiger, für $W$ den folgenden sich an die Formel (8a) anschließenden Ansatz zu machen:

$$W = -C_0 e^{-\gamma_0 \zeta}, \tag{9a}$$

wo $-C_0$ und $\gamma_0$ positive Größen sein müssen. Bei $\frac{\zeta}{\delta} \ll 1$ und $n \gg 1$ sind die Ansätze (9) und (9a) praktisch einander äquivalent. In der Tat kann man dabei $(\delta + \zeta)^{-n} = \delta^{-n}\left(1 + \frac{\zeta}{\delta}\right)^{-n}$ durch $\delta^{-n} e^{-n\frac{\zeta}{\delta}}$ ersetzen, was für $b\delta^{-n} = -C_0$ und $\frac{n}{\delta} = \gamma_0$ zu (9a) führt.

Mit dem Ausdruck (9a) für die Zusatzenergie bekommt man für die totale Energie $U$ eine Reihe desselben Typus wie (8b), wobei aber die Summation in bezug auf $m$ und $n$ auch das Wertepaar $m = n = 0$ einschließen muß. Die Beziehung (6a) gilt selbstverständlich für $\gamma_0 = \gamma_{00}$ nicht.

Es würde vielleicht richtiger sein, die gegenseitige Energie $U$ als eine einheitliche Größe zu betrachten, und für sie, mit Rücksicht auf die Gleichgewichtsbedingungen $\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{\partial U}{\partial \eta} = 0$ für $\xi = \eta = \zeta = 0$, den folgenden an (8a) anschließenden Ansatz zu machen:

$$U = -\sum_0^\infty C_{mn} e^{-\gamma_{mn}\zeta} \cos m\alpha\xi \cos n\beta\eta, \tag{10}$$

wobei dann die Beziehung (6a) auch für $m + n > 0$ nicht mehr — oder jedenfalls nicht mehr als streng — gültig angesehen werden dürfte. Der Einfachheit halber wollen wir uns aber vorläufig auf den einfachen Ansatz (8a) und (9a) beschränken und die Beziehung (6a) mit Ausschluß des Falles $m = n = 0$ beibehalten. Dann bekommen wir für die entsprechenden Koeffizienten $C_{mn}$ nach (8a) und (10)

$$C_{mn} = -(V_{mn} + V_{-m,n} + V_{m,-n} + V_{-m,-n}). \tag{10a}$$

Die Einführung einer zusätzlichen (nicht Coulombschen) Energie ist zur Sicherung der Stabilität des Gleichgewichtes der beiden Kristallhälften in der Normallage ($\xi = \eta = \zeta = 0$) nötig. Dieses Gleichgewicht wird durch das Minimum ihrer relativen Energie $U$ charakterisiert. Entwickelt man $U$ nach Potenzen von $\xi$, $\eta$, $\zeta$, so müssen die Glieder erster Ordnung verschwinden und die Glieder zweiter Ordnung eine positiv definitive quadratische Form $\varDelta U$ bilden. Aus der ersten Forderung folgt nebst den schon oben berücksichtigten Relationen $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial \eta}\right)_0 = 0$ noch $\left(\frac{\partial U}{\partial \zeta}\right)_0 = 0$, d. h. die Beziehung $\sum_0^\infty C_{mn}\gamma_{mn} = 0$ oder

$$- C_0 \gamma_0 = \sum{}' C_{mn}\gamma_{mn}. \tag{11}$$

Es ist ferner

$$\varDelta U = \tfrac{1}{2}\sum_0^\infty C_{mn}(m^2\alpha^2\xi^2 + n^2\beta^2\eta^2 - \gamma_{mn}^2\zeta^2). \tag{12}$$

Wäre die Beziehung (6 b) für alle Werte von $m$ und $n$ erfüllt, so müßte $\varDelta U$ bei $\xi = \eta = \zeta$ verschwinden und für passende Verschiebungen auch negative Werte annehmen. Durch Einführung eines von Null verschiedenen Parameters

$$\gamma_{00} = \gamma_0$$

lassen sich alle die Stabilitätsbedingungen

$$\sum{}' C_{mn}m^2 > 0, \qquad \sum{}' C_{mn}n^2 > 0, \tag{12a}$$

$$- C_0\gamma_0^2 - \sum{}' C_{mn}\gamma_{mn}^2 > 0 \tag{12b}$$

sämtlich erfüllen. Nach (11) kann man (12 b) ersetzen durch

$$\sum{}' C_{mn}(\gamma_0 - \gamma_{mn}) > 0. \tag{12c}$$

Für den Minimalwert der Energie im Normalzustand $U_0 = -\sum C_{mn}$ bekommen wir nach (11) den Ausdruck

$$U_0 = -\sum{}' C_{mn}\left(1 - \frac{\gamma_{mn}}{\gamma_0}\right). \tag{13}$$

Es sei bemerkt, daß die Hälfte von $-U_0$ (streng genommen nur beim absoluten Nullpunkt) gleich der Oberflächenspannung der betrachteten Kristallflächen ist.

Die Größe (12) kann man als die elastische Energie, die der Verschiebung $\xi$, $\eta$, $\zeta$ entspricht, behandeln und in der Form

$$\varDelta U = \frac{1}{2}E\frac{\zeta^2}{\delta} + \frac{1}{2}\left(N_x\frac{\xi^2}{\delta} + N_y\frac{\eta^2}{\delta}\right) \tag{14}$$

hinschreiben, wo

$$E = -\delta \sum C_{mn} \gamma_{mn}^2 = \delta \sum{}' C_{mn} \gamma_{mn} (\gamma_0 - \gamma_{mn}) \qquad (14\,a)$$

den Elastizitätsmodul, und

$$N_x = \delta \alpha^2 \sum{}' C_{mn} m^2, \quad N_y = \delta \beta^2 \sum{}' C_{mn} n^2 \qquad (14\,b)$$

die Scherungsmoduln des Kristalls in den Hauptrichtungen der $XY$-Ebene bedeuten. In der Tat bekommen wir durch Differentiation von (14) in bezug auf $\xi$, $\eta$, $\zeta$ die üblichen Ausdrücke für die elastischen Hauptspannungen $E\frac{\zeta}{\delta}$, $N_x \frac{\xi}{\delta}$, $N_y \frac{\eta}{\delta}$, die einer Deformation mit den Hauptkomponenten $\frac{\zeta}{\delta}$, $\frac{\xi}{\delta}$, $\frac{\eta}{\delta}$ entsprechen.

Die obigen Formeln für $E$ und $N$ sind selbstverständlich nur approximativ, denn in den vorhergehenden Rechnungen wurde die elastische Deformation beider Kristallhälften außer acht gelassen und nur ihre relative Verschiebung gegeneinander berücksichtigt. — Es sei ferner bemerkt, daß $\varDelta U$ die Bedeutung der elastischen Energie pro Flächeneinheit hat; in Wirklichkeit aber muß sie, wie leicht einzusehen, mit der gewöhnlichen pro Volumen $\delta$ berechneten elastischen Energie (in der von uns betrachteten Näherung) übereinstimmen.

Es ist zweckmäßig, die Energie $U$ als Summe

$$U = W' + V' \qquad (15)$$

der folgenden zwei Anteile darzustellen:

$$W' = -\sum C_{mn} e^{-\gamma_{mn}\zeta} = -C_0 e^{-\gamma_0 \zeta} - \sum_{mn}^{1\,\infty} C_{mn} e^{-\gamma_{mn}\zeta}, \qquad (15\,a)$$

$$V' = \sum C_{mn} e^{-\gamma_{mn}\zeta} (1 - \cos m\alpha\xi \cos np\eta). \qquad (15\,b)$$

Der erste Anteil $W'$ ist dabei ausschließlich von der Normalkomponente der Verschiebung ($\zeta$) abhängig, während der zweite $V'$ hauptsächlich von den tangentialen Komponenten abhängt und für $\xi = \eta = 0$ verschwindet.

§ 8. Bestimmung der Zugfestigkeit. Mittels der Formel (15a) kann man die Zugfestigkeit $f_z$ nach den Gleichungen

$$f_z = \frac{\partial U}{\partial z} = \frac{d W'}{d z}, \quad \frac{d^2 W'}{d z^2} = 0$$

($\xi$, $\eta = 0$) berechnen. Es wird nämlich

$$f_z = \sum_0^\infty C_{mn} \gamma_{mn} e^{-\gamma_{mn} \zeta} \tag{16}$$

und

$$\sum_0^\infty C_{mn} \gamma_{mn}^2 e^{-\gamma_{mn} \zeta} = 0. \tag{16a}$$

Sind die Koeffizienten $C_{mn}$ (für $m + n > 0$) und der Parameter $\gamma_0 = \gamma_{00}$ bekannt [die anderen $\gamma_{mn}$ sind durch (6b) gegeben], so kann man unter Berücksichtigung von (11) die „Grenzverschiebung" $\zeta$ aus (16a) durch sukzessive Approximationen berechnen [1]), wobei natürlich für $f_z$ anstatt von (16) die entsprechende Reihenentwicklung benutzt werden darf. Setzt man zur Abkürzung

$$p_k \equiv \sum_0^\infty C_{mn} \gamma_{mn}^k,$$

so wird in erster Näherung

$$p_2 - p_3 \zeta = 0, \quad f_z = p - p_2 \zeta,$$

d. h. da nach (11) $p_1 = 0$ ist,

$$\zeta = \frac{p_3}{p_2}, \quad f_z = -\frac{p_2^2}{p_3}. \tag{16b}$$

Wir wollen als Beispiel den einfachsten Fall betrachten, daß die Doppelreihe (10) sich auf die zwei Glieder $m = n = 0$ und $m = n = 1$ reduziert. Dann gilt, mit den Abkürzungen $C_{11} = C_1$, $\gamma_{11} = \gamma_1$

$$U = -C_0 e^{-\gamma_0 \zeta} - C_1 e^{-\gamma_1 \zeta} \cos \alpha \xi \cos \beta \eta, \tag{17}$$

$$p_1 = C_0 \gamma_0 + C_1 \gamma_1 = 0, \tag{17a}$$

$$p_2 = C_0 \gamma_0^2 + C_1 \gamma_1^2 = -\frac{E}{\delta}, \tag{17b}$$

$$C_1 = \frac{X_x}{\alpha^2 \delta} = \frac{X_y}{\beta^2 \delta}. \tag{17c}$$

Daraus bekommen wir

$$\gamma_0 = \gamma_1 + \frac{E}{C_1 \gamma_1 \delta} = \gamma_1 + \frac{\alpha^2}{\gamma_1} \frac{E}{X_x}$$

und folglich, wegen

$$p_3 = C_0 \gamma_0^3 + C_1 \gamma_1^3 = C_1 \gamma_1 (\gamma_1^2 - \gamma_0^2),$$

$$\zeta = \frac{1}{2 \gamma_1 [1 + \alpha^2 E/(2 \gamma_1^2 X_x)]}, \quad f_z = \frac{E}{\delta} \zeta.$$

---

[1]) Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis $\zeta/\delta$ klein gegen 1 ist.

In dem Spezialfall der (100)-Fläche eines kubischen Kristallgitters

$$\left(a = b = \delta,\ \alpha = \beta = \frac{2\pi}{\delta},\ \gamma_1 = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} = \frac{2\pi}{\delta}\sqrt{2}\right)$$

nehmen unter Berücksichtigung der Beziehung

$$N_x = N = \frac{E}{2(1+\sigma)},$$

wo $\sigma$ den Poissonschen Koeffizienten bedeutet, diese Formeln die folgende Gestalt an:

$$\zeta = \frac{\delta}{2\pi\sqrt{2}(1+\sigma)},\quad f_z = \frac{E}{2\pi\sqrt{2}(1+\sigma)}. \tag{18}$$

Es wird also approximativ

$$\frac{\zeta}{\delta} = \frac{f_z}{E} \simeq \frac{1}{10}.$$

Es sei noch bemerkt, daß der allgemeine Ausdruck (13) für die (doppelte) Oberflächenenergie sich in dem betrachteten Spezialfall folgendermaßen schreiben läßt:

$$-U_0 = \frac{E\delta}{8\pi^2(2+\sigma)}. \tag{18a}$$

Bei $E \sim 10^{12}$ und $\delta \sim 10^{-8}$ gibt diese Formel $-U_0 \sim 100$.

§ 9. Bestimmung der Schubfestigkeit. Zur Berechnung der Schubfestigkeit muß man statt der Gleichung (16a) das Gleichungssystem (4a), (4b) und (5) lösen. Unter Beibehaltung des allgemeinen Energieansatzes (10) ist dies nur durch dasselbe Näherungsverfahren möglich, wie die Auflösung von (16a). Und zwar müssen nicht nur die Exponentialfunktionen, die in den ersten und zweiten Ableitungen von $U$ eintreten, sondern auch die trigonometrischen Funktionen ($\cos m\alpha\xi$, $\cos n\beta\eta$ usw.) nach Potenzen der Verschiebungskomponenten $\zeta$, $\xi$, $\eta$ entwickelt werden. — Wir werden im folgenden zunächst die ersten und zweiten Potenzen berücksichtigen. Dabei wird

$$\frac{\partial U}{\partial \zeta} = \frac{d W'}{d\zeta} + \frac{\partial V'}{\partial \zeta} \simeq \frac{E}{\delta}\zeta - \frac{1}{2}\sum C_{mn}\gamma_{mn}(m^2\alpha^2\xi^2 + n^2\beta^2\eta^2)$$

und folglich nach (4b)

$$\zeta = \frac{1}{2}\frac{\delta}{E}(a_x\xi^2 + a_y\eta^2), \tag{19}$$

wo zur Abkürzung

$$a_x = \sum C_{mn}\gamma_{mn}m^2\alpha^2,\quad a_y = \sum C_{mn}\gamma_{mn}n^2\beta^2 \tag{19a}$$

gesetzt ist. Wie schon oben (§ 2) behauptet wurde, wächst die Normalverrückung $\zeta$ quadratisch in den Tangentialverrückungen $\xi$, $\eta$ an [1]).

Es ist ferner

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{\partial V'}{\partial \xi} = \sum C_{mn} e^{-\gamma_{mn}\zeta} m\alpha \sin m\alpha\xi \cos n\beta\eta \cong \sum C_{mn} m^2 \alpha^2 \xi,$$

d. h.

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{N_x}{\delta}\xi \tag{20}$$

und ebenso

$$\frac{\partial U}{\partial \eta} = \frac{N_y}{\delta}\eta, \tag{20a}$$

so daß die Bedingung (4a) die folgende Gestalt annimmt:

$$\lambda N_x \xi - N_y \eta = 0. \tag{20b}$$

Für die zweiten Ableitungen bekommen wir in derselben Näherung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = \frac{\partial^2 V'}{\partial \xi^2} = \sum C_{mn} m^2 \alpha^2 (1 - \gamma_{mn}\zeta)(1 - \tfrac{1}{2} m^2 \alpha^2 \xi^2 - \tfrac{1}{2} n^2 \beta^2 \eta^2),$$

d. h. unter Berücksichtigung von (19) und (14b)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = \frac{N_x}{\delta} - \frac{1}{2} a'_{xx} \xi^2 - \frac{1}{2} a'_{xy} \eta^2, \tag{21}$$

wo

$$a'_{xx} = a_{xx} + \frac{\delta}{E} a_x^2, \qquad a'_{xy} = a_{xy} + \frac{\delta}{E} a_x a_y \tag{21a}$$

und

$$a_{xx} = \sum C_{mn} m^4 \alpha^4, \quad a_{xy} = \sum C_{mn} m^2 n^2 \alpha^2 \beta^2 \tag{21b}$$

bedeutet.

Ebenso wird

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \eta^2} = \frac{N_y}{\delta} - \frac{1}{2} a'_{yx} \xi^2 - \frac{1}{2} a'_{yx} \eta^2, \tag{22}$$

$$a'_{yx} = a_{yx} + \frac{\delta}{E} a_y a_x, \quad a'_{yy} = a_{yy} + \frac{\delta}{E} a_y^2, \tag{22a}$$

$$a_{yx} = a_{xy}, \quad a_{yy} = \sum C_{mn} n^4 \beta^4 \tag{22b}$$

und

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \zeta^2} = \frac{E}{\delta} + \frac{1}{2} a_{zx} \xi^2 + \frac{1}{2} a_{zy} \eta^2 \tag{23}$$

[1]) Daher braucht man bei der Bestimmung von $N_x$ und $N_y$ aus dem Ausdruck (14) für $\Delta U$ die Normalverschiebung, welche durch die betrachtete Tangentialverschiebung bedingt wird, nicht zu berücksichtigen.

mit

$$a_{zx} = \sum C_{mn}\,\gamma_{mn}^2\, m^2\,\alpha^2 \quad \text{und} \quad a_{zy} = \sum C_{mn}\,\gamma_{mn}^2\, n^2\,\beta^2,$$

d. h. nach (6b)

$$a_{zx} = a_{xx} + a_{xy}, \quad a_{zy} = a_{yx} + a_{yy}. \tag{23a}$$

Beschränkt man sich bei der Berechnung der Hesseschen Determinante $H$ [siehe Gleichung (5)] nur auf Glieder erster und zweiter Ordnung in $\xi$ und $\eta$, so braucht man in den Ableitungen

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \xi\,\partial \eta}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \xi\,\partial \zeta}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \eta\,\partial \zeta}$$

nur Glieder erster Ordnung beizubehalten.

Dabei wird

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \xi\,\partial \eta} = -\sum C_{mn}\, e^{-\gamma_{mn}\zeta}\, m\,\alpha\, n\,\beta \sin m\,\alpha\,\xi \sin n\,\beta\,\eta \simeq 0,$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \xi\,\partial \zeta} = -\sum C_{mn}\,\gamma_{mn}\, m\,\alpha\, e^{-\gamma_{mn}\zeta} \sin m\,\alpha\,\xi \cos n\,\beta\,\eta$$

$$\simeq -\sum C_{mn}\,\gamma_{mn}\, m^2\,\alpha^2\,\xi$$

und

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \eta\,\partial \zeta} \simeq -\sum C_{mn}\,\gamma_{mn}\, n^2\,\beta^2\,\eta,$$

d. h. nach (19a)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \xi\,\partial \zeta} = -a_x\,\xi, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \eta\,\partial \zeta} = -a_y\,\eta. \tag{23b}$$

Die Determinante $H$ nimmt also die folgende Form an:

$$H = \begin{vmatrix} \frac{N_x}{\delta} + \mu^2 A_{11}, & 0, & \mu A_{13} \\ 0, & \frac{N_y}{\delta} + \mu^2 A_{22}, & \mu A_{23} \\ \mu A_{31}, & \mu A_{32}, & \frac{E}{\delta} + \mu^2 A_{33} \end{vmatrix},$$

wo der Faktor $\mu$ die Größenordnung der verschiedenen Elemente bestimmt (die $A_{ik} = A_{ki}$ stimmen in der Größenordnung mit

$$\frac{N_x}{\delta}, \quad \frac{N_y}{\delta}, \quad \frac{E}{\delta}$$

überein).

Durch Reihenentwicklung in bezug auf $\mu$ ergibt sich

$$H = \frac{N_x N_y E}{\delta^3}\left\{1 + \mu^2\left(\frac{\delta A_{11}}{N_x} + \frac{\delta A_{22}}{N_y} + \frac{\delta A_{33}}{E} - \frac{\delta^2}{N_y E} A_{23}^2 - \frac{\delta^2}{N_x E} A_{13}^2\right)\right\}.$$

Die Gleichung $H = 0$ stellt sich also in der betrachteten Näherung folgendermaßen dar:

$$1 - \frac{\delta}{2 N_x}(a'_{xx}\xi^2 + a'_{xy}\eta^2) - \frac{\delta}{2 N_y}(a'_{xy}\xi^2 + a'_{yy}\eta^2) + \frac{\delta}{2E}(a_{zx}\xi^2 + a_{zy}\eta^2)$$
$$- \frac{\delta^2}{N_y E} a_x^2 \xi^2 - \frac{\delta^2}{N_x E} a_y^2 \eta^2 = 0,$$

d. h.

$$P_x \xi^2 + P_y \eta^2 = 1, \tag{24}$$

wobei nach (21 a), (22 a) und (23 a) gilt

$$\left.\begin{aligned} P_x &= \frac{\delta}{2}\left(\frac{a_{xx}}{N_x} + \frac{a_{yy}}{N_y} - \frac{a_{xx} + a_{xy}}{E}\right) + \frac{\delta^2 a_x}{2E}\left(\frac{a_x}{N_x} + \frac{3 a_y}{N_y}\right), \\ P_y &= \frac{\delta}{2}\left(\frac{a_{yx}}{N_x} + \frac{a_{yy}}{N_y} - \frac{a_{yx} + a_{yy}}{E}\right) + \frac{\delta^2 a_y}{2E}\left(\frac{3 a_x}{N_x} + \frac{a_y}{N_y}\right). \end{aligned}\right\} \tag{24 a}$$

Aus den Gleichungen (20) und (24) bekommt man die folgenden Ausdrücke für die „Grenzverschiebungen" $\xi$, $\eta$, d. h. die Verschiebungen, welche der Elastizitätsgrenze für eine in der $\lambda$-Richtung wirkende Schubkraft entsprechen:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{N_y}{\sqrt{P_x N_y^2 + \lambda^2 P_y N_x^2}} = \frac{1}{N_x}\left(\frac{P_x}{N_x^2} + \lambda^2 \frac{P_y}{N_y^2}\right)^{-1/2}, \\ \eta &= \frac{\lambda N_x}{\sqrt{P_x N_y^2 + \lambda^2 P_y N_x^2}} = \frac{\lambda}{N_y}\left(\frac{P_x}{N_x^2} + \lambda^2 \frac{P_y}{N_y^2}\right)^{-1/2}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Diese Tangentialverschiebungen sind mit einer Normalverschiebung verknüpft, deren Größe, nach (19), durch

$$\zeta = \frac{\delta}{2E}\left(\frac{a_x}{N_x^2} + \lambda^2 \frac{a_y}{N_y^2}\right) \Big/ \left(\frac{P_x}{N_x^2} + \lambda^2 \frac{P_y}{N_y^2}\right) \tag{25 a}$$

gegeben ist.

Was die Größe der entsprechenden „Grenzschubkraft" oder Schubfestigkeit anbetrifft, so drückt sie sich nach (4), (20) und (25) durch die Formel

$$f_{\max} = \frac{1}{\delta}(1 + \lambda^2)^{1/2}\left(\frac{P_x}{N_x^2} + \lambda^2 \frac{P_y}{N_y}\right)^{-1/2} \tag{26}$$

aus.

Einen genaueren Ausdruck für $f_{\max}$ kann man leicht gewinnen durch Entwicklung der Ableitungen $\frac{\partial U}{\partial \xi}$ und $\frac{\partial U}{\partial \eta}$ bis zu Gliedern dritter Ordnung (in $\xi/\delta$ und $\eta/\delta$).

Dabei müssen wir für $\frac{\partial U}{\partial \zeta}$, $\zeta$ und $H$ die früheren Ausdrücke beibehalten, denn in den entsprechenden Entwicklungen fehlen, wie leicht einzusehen, die Glieder dritter Ordnung.

Statt der Formeln (20) und (20a) bekommen wir also

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} \simeq \frac{N_x}{\delta}\xi + \sum C_{mn}(1-\gamma_{mn}\zeta)\, m^2\alpha^2\xi\,(1-\tfrac{1}{6}m^2\alpha^2\xi^2)(1-\tfrac{1}{2}n^2\beta^2\eta^2)$$

$$\simeq \frac{N_x}{\delta}\xi - \frac{1}{6}\sum C_{mn}\, m^4\alpha^4\xi^3 - \frac{1}{2}\sum C_{mn}\, m^2\alpha^2 n^2\beta^2\xi\eta^2$$

$$-\sum C_{mn}\gamma_{mn}\, m^2\alpha^2\xi\cdot\frac{\delta}{2E}(a_x\xi^2 + a_y\eta^2),$$

d. h.

$$\frac{\partial U}{\partial \xi} = \frac{N_x}{\delta}\xi\left\{1 - \frac{\delta}{2N_x}(b_{xx}\xi^2 + b_{xy}\eta^2)\right\} \tag{27}$$

und dementsprechend

$$\frac{\partial U}{\partial \eta} = \frac{N_y}{\delta}\eta\left\{1 - \frac{\delta}{2N_y}(b_{yx}\xi^2 + b_{yy}\eta^2)\right\}, \tag{27a}$$

wo nach (19a), (21a), (21b), (22a) und (22b) gilt:

$$\left.\begin{aligned} b_{xx} &= \frac{1}{3}a_{xx} + \frac{\delta}{E}a_x^2, \quad b_{xy} = a'_{yx} = a_{xy} + \frac{\delta}{E}a_x a_y,\\ b_{yx} &= a'_{yx} = a_{yx} + \frac{\delta}{E}a_y a_x, \quad b_{yy} = \frac{1}{3}a_{yy} + \frac{\delta}{E}a_y^2. \end{aligned}\right\} \tag{27b}$$

Die Gleichungen $\lambda\frac{\partial U}{\partial \xi} - \frac{\partial U}{\partial \eta} = 0$ und $P_x\xi^2 + P_y\eta^2 = 1$ lassen sich bei beliebigem $\lambda$ leicht durch sukzessive Näherungen lösen, indem man zunächst für $\xi^2$ und $\eta^2$ in den Klammerausdrücken von (27) und (27a) die früheren Formeln (25) benutzt. In den Grenzfällen $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$ (Schubkraft parallel zur $X$- bzw. $Y$-Achse) ist dieses Näherungsverfahren unnötig. Und zwar wird für $\lambda = 0$ (aus Symmetriegründen) $\eta = 0$, und folglich nach (24)

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{P_x}}. \tag{28}$$

Durch Einsetzen in (27) bekommen wir

$$f_{\max} = \frac{N_x}{\delta\sqrt{P_x}}\left(1 - \frac{\delta}{2N_x}\frac{b_{xx}}{P_x}\right). \tag{28a}$$

Die Berücksichtigung von Gliedern dritter Ordnung läßt also die Grenzverrückung $\xi$ unverändert, setzt aber die Schubfestigkeit um den Bruchteil $\frac{\delta}{2N_x}\frac{b_{xx}}{P_x}$ seines früher berechneten Wertes (26) herab.

Wir wollen nun diese Formeln auf den schon in dem vorhergehenden Paragraphen behandelten Fall anwenden, daß alle Koeffizienten $C_{mn}$ mit Ausschluß von $C_{00} = C_0$ und $C_{11} = C_1$ verschwinden. Dabei wird

$$\left.\begin{aligned} a_x = C_1\gamma_1\alpha^2, \quad a_y = C_1\gamma_1\beta^2, \\ a_{xx} = C_1\alpha^4, \quad a_{xy} = a_{yx} = C_1\alpha^2\beta^2, \quad a_{yy} = C_1\beta^4, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

und folglich wegen $C_1 = \frac{N_x}{\alpha^2\delta} = \frac{N_y}{\beta^2\delta}$ und $\gamma_1^2 = \alpha^2 + \beta^2$

$$\left.\begin{aligned} P_x &= \alpha^2\left(1 + \frac{N_x - N_y}{E}\right) + 2\beta^2\frac{N_x}{E}, \\ P_y &= \beta^2\left(1 + \frac{N_y - N_x}{E}\right) + 2\alpha^2\frac{N_y}{E}. \end{aligned}\right\} \tag{29a}$$

Speziell ergibt sich für die (100)-Flächen eines kubischen Kristallgitters nach (25), (25a) und (26)

$$\tau = \sqrt{\xi^2 + \eta^2} = \frac{\delta}{2\pi}\sqrt{\frac{1+\sigma}{2+\sigma}}, \tag{30}$$

$$\zeta = \frac{\delta}{4\pi\sqrt{2}(2+\sigma)} \tag{30a}$$

und

$$f_{\max} = \frac{N}{2\pi}\sqrt{\frac{1+\sigma}{2+\sigma}}. \tag{31}$$

Ferner wird

$$\frac{\delta}{2N_x}b_{xx} = \frac{1}{6}\frac{\delta}{N}a_{xx} + \frac{\delta^2}{2NE}a_x^2 = \frac{1}{6}\frac{\delta}{N}C_1\alpha^4 + \frac{\delta^2}{2NE}C_1^2\gamma_1^2\alpha^4$$
$$= \alpha^2\left(\frac{1}{6} + \frac{N}{E}\right) = \frac{4\pi^2}{\delta^2}\left(\frac{1}{6} + \frac{1}{2(1+\sigma)}\right),$$

und folglich, nach (28a),

$$f_{\max} = \frac{N}{2\pi}\sqrt{\frac{1+\sigma}{2+\sigma}}\left(1 - \frac{1}{6}\frac{4+\sigma}{2+\sigma}\right). \tag{31a}$$

Die maximale Querverschiebung $\zeta$, die der „Zahnhöhe“ $h$ unseres ursprünglichen Feilenmodells entspricht, ist nach (30a) etwa viermal kleiner als die Grenzverschiebung, welche nach (18) für die Zugfestigkeit

charakteristisch ist. Doch muß sie, sofern die Formel (30a) richtig ist, einige (etwa zwei oder drei) Prozente des Normalabstandes $\delta$ erreichen. Die tangentielle Grenzverschiebung ist nach (30) etwa dem achten oder neunten Teil von $\delta$ gleich, und die Schubfestigkeit ist nach (30) derselbe Bruchteil des Scherungmoduls. Nach (31a) muß sie noch etwa um ein Drittel kleiner sein.

Aus den obigen Formeln kann man leicht den Einfluß abschätzen, den die Normalverschiebung auf die Schubfestigkeit ausübt (im Sinne einer Verminderung der letzteren). Und zwar ergeben sich daraus die Verhältnisse, die dem Fehlen einer solchen Verschiebung entsprechen würden, wenn man $E = \infty$ setzt, d. h. für $\sigma$ statt des gewöhnlichen Wertes (von der Größenordnung 1) den aus der Relation $\frac{N}{E} = \frac{1}{2(1+\sigma)}$ folgenden Wert $\sigma = \infty$ annimmt. Dadurch wird die Kraft (31a) ungefähr verdoppelt und die Grenzverschiebung (30) nur um etwa 40 Proz. vergrößert. Dieses Resultat kann man unmittelbar erhalten, wenn man von vornherein $\eta = \zeta = 0$ setzt und dementsprechend die Energie in der Form $U = \text{const} + C_1 \cos \alpha \xi$ schreibt. Dann wird einfach:

$$f_{\max} = \frac{\partial U}{\partial \xi} \quad \text{bei} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} = 0,$$

d. h.

$$\xi = \frac{\delta}{4} \left[\text{statt } \frac{\delta}{2\pi} \text{ nach (30)}\right]$$

und

$$f_{\max} = \frac{N}{2\pi} \left[\text{statt } \frac{5}{6} \frac{N}{2\pi}, \text{ nach (31a)}\right].$$

Der Einfluß der Normalverschiebung ist also im betrachteten Falle ziemlich gering — viel geringer, als er nach unserem Feilenmodell zu erwarten war.

Man muß aber beachten, daß dieser Fall für die Gleiterscheinungen gar keine Annäherung an die Wirklichkeit darstellt. Denn solche Ebenen $z = \text{const}$, für welche die Energie sich approximativ in der oben benutzten Form (17):

$$U = -C_0 e^{-\gamma_0 \zeta} - C_1 e^{-\gamma_1 \zeta} \cos \alpha \xi \cos \beta \eta$$

darstellen läßt, können wohl Spaltungsebenen, nicht aber Gleitebenen des betreffenden Kristalls sein. In der Tat, für passende Werte von $\xi$ und $\eta$, z. B. $\xi = \frac{\pi}{\alpha}$, $\eta = 0$ oder $\xi = 0$, $\eta = \frac{\pi}{\beta}$ sollte $U$, wegen

$-C_0 > 0$ und $C_1 > 0$, positiv werden, was mit der Möglichkeit einer Gleitbewegung offenbar unvereinbar ist (es sei daran erinnert, daß für $\xi = \infty$ $U = 0$ wird). Der einfachste Ansatz für die gegenseitige Energie zweier Kristallhälften, die gegeneinander gleiten können, ist durch die dreigliederige Formel

$$U = -C_{00}e^{-\gamma_{00}\zeta} - C_{01}e^{-\gamma_{01}\zeta}\cos\beta\eta - C_{11}e^{-\gamma_{11}\zeta}\cos\alpha\xi\cos\beta\eta \tag{32}$$

mit der Bedingung $C_{01} > C_{11}$ gegeben, wo die Gleitrichtung in die $X$-Achse fällt. Dabei ergibt sich

$$a_{xx} = C_{11}\alpha^4, \quad a_{xy} = C_{11}\alpha^2\beta^2, \quad a_x = C_{11}\gamma_{11}\alpha^2,$$
$$a_y = C_{01}\gamma_{01}\beta^2 + C_{11}\gamma_{11}\beta^2,$$
$$\frac{E}{\delta} = -p_3 = C_{01}\gamma_{01}(\gamma_{00} - \gamma_{01}) + C_{11}\gamma_{11}(\gamma_{00} - \gamma_{11}),$$
$$\frac{N_x}{\delta} = C_{11}\alpha^2, \quad \frac{N_y}{\delta} = (C_{01} + C_{11})\beta^2$$

und nach (24a)

$$P_x = \frac{1}{2}\left[\alpha^2 + \frac{N_x}{N_y}\beta^2 - \frac{N_x}{E}(\alpha^2 + \beta^2)\right] + \frac{N_x}{2E}\gamma_{11}\left[\gamma_{11} + 3\left(\gamma_{01} + \frac{N_x}{N_y}\frac{\beta^2}{\alpha^2}(\gamma_{11} - \gamma_{01})\right)\right],$$

oder wegen $\gamma_{11}^2 = \alpha^2 + \beta^2$ und $\gamma_{01} \doteq \beta$

$$P_x = \frac{1}{2}\left(\alpha^2 + \frac{N_x}{N_y}\beta^2\right) + \frac{3N_x}{2E}\gamma_{11}\left[\beta + \frac{N_x}{N_y}\frac{\beta^2}{\alpha^2}(\gamma_{11} - \beta)\right]. \tag{32a}$$

Die Elastizitätsgrenze in der Richtung der $X$-Achse wird also durch die Formeln $\xi = \frac{1}{\sqrt{P_x}}$ und

$$f_{\max} = \frac{N_x}{\delta\sqrt{P_x}}\left\{1 - \frac{1}{2P_x}\left[\frac{1}{3}\alpha^2 + \frac{N_x}{E}(\alpha^2 + \beta^2)\right]\right\} \tag{32b}$$

charakterisiert. Die durch diese Formeln bestimmte Abhängigkeit der Schubfestigkeit von der Normalverschiebung, d. h. von dem Zugmodul $E$, ist zwar größer als in dem Falle (31a), bleibt aber doch verhältnismäßig klein, im Gegensatz zu der in § 3 ausgesprochenen Vermutung: dies ist vielleicht bedingt durch den angenäherten Charakter unseres mathematischen Verfahrens.

§ 10. Anwendung der Theorie auf Steinsalzkristalle. Um ein konkretes Beispiel zu betrachten, wollen wir die Energie $U$ für die (100)- und (110)-Flächen von Steinsalzkristallen berechnen. Von der inneren

Deformation jeder Kristallhälfte sehen wir zunächst ab und betrachten die Ionen als Punktladungen.

In dem Falle, daß die Ebene $z = 0$ eine (100)-Fläche ist, wählen wir als Elementarquadrat auf dieser Ebene ein Quadrat mit den Seiten $a = b = 2\delta$, das zwei positive und zwei negative Ionen enthält; die Koordinaten der Ionen seien $(\pm \frac{1}{2}\delta, \pm \frac{1}{2}\delta)$ und die Ladungen $\pm \varepsilon$.

Wir stellen nach Madelung[1]) diese Verteilung der Elektrizität auf der Ebene $z = 0$ dar durch eine doppelte Fouriersche Reihe

$$\sigma^{(0)} = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sigma_{mn}^{(0)} e^{i(m\alpha x + n\beta y)},$$

wo $\alpha = \beta = \frac{2\pi}{2\delta} = \frac{\pi}{\delta}$ ist. Für die Fourierkoeffizienten $\sigma_{mn}^{(0)}$ bekommen wir

$$\int_{-\delta}^{+\delta}\int_{-\delta}^{+\delta} \sigma^{(0)} e^{-i(m\alpha x + n\beta y)} \, dx\, dy = \sigma_{mn}^{(0)} \cdot \delta^2,$$

d. h.

$$4\delta^2 \sigma_{mn}^{(0)} = \varepsilon \left\{ e^{-i\frac{\pi}{2}(m+n)} - e^{-i\frac{\pi}{2}(m-n)} - e^{-i\frac{\pi}{2}(-m+n)} + e^{-i\frac{\pi}{2}(-m-n)} \right\}$$

$$= 2\varepsilon \left\{ \cos(m+n)\frac{\pi}{2} - \cos(m-n)\frac{\pi}{2} \right\}$$

oder

$$\sigma_{mn}^{(0)} = -\frac{\varepsilon}{\delta^2} \sin m\frac{\pi}{2} \sin n\frac{\pi}{2} \cdot \tag{33}$$

Nach (6), (6a) und (7) muß sich das Potential dieser Ebene durch die Reihe

$$\varphi^{(0)} = \sum \frac{2\pi}{\gamma_{mn}} \sigma_{mn}^{(0)} e^{-\gamma_{mn} z} e^{i(m\alpha x + n\beta y)} \tag{33a}$$

ausdrücken.

Ebenso bekommen wir für die Ladungsverteilung und das Potential der $k$-ten Netzebene $z = -k\delta$ $(k = 1, 2, 3, \ldots)$ der Kristallhälfte I

$$\sigma_{mn}^{(k)} = (-1)^k \sigma_{mn}^{0} \tag{33b}$$

und

$$\varphi^{(k)} = \sum \frac{2\pi}{\gamma_{mn}} \sigma_{mn}^{(k)} e^{-\gamma_{mn}(k\delta + z)} e^{i(m\alpha x + n\beta y)}. \tag{33c}$$

Da

$$\sum_{0}^{\infty} (-1)^k e^{-\gamma_{mn} k\delta} = \frac{1}{1 + e^{-\gamma_{mn}\delta}}$$

---

[1]) l. c.

ist, ergibt sich für das vollständige Potential von (I) im Halbraum $z > 0$

$$\varphi = \sum B_{mn} e^{-\gamma_{mn} z} e^{i(m\alpha x + n\beta y)}$$

mit

$$B_{mn} = -\frac{\varepsilon}{\delta^2} \sin m \frac{\pi}{2} \sin n \frac{\pi}{2} \cdot \frac{2\pi}{\gamma_{mn}} \frac{1}{1 + e^{-\gamma_{mn}\delta}}.$$

Die resultierende Flächendichte auf der Ebene $z = 0$, die dieses Potential erzeugen würde, ist also gleich

$$\sigma = \sum \sigma_{mn} e^{i(m\alpha x + n\beta y)}$$

mit

$$\sigma_{mn} = -\frac{\varepsilon}{\delta^2} \sin m \frac{\pi}{2} \sin n \frac{\pi}{2} \frac{1}{1 - e^{-\gamma_{mn}\delta}}.$$

Die entsprechende resultierende Flächendichte auf der Ebene $z = +\delta$ der Kristallhälfte (II) ist offenbar gleich $-\sigma_{mn}$. Für die gegenseitige elektrische Energie der beiden Kristallhälften ergibt sich folglich die Doppelreihe (8 b) mit

$$V_{mn} = -\frac{2\pi\varepsilon^2}{\delta^4} \sin^2 m \frac{\pi}{2} \sin^2 n \frac{\pi}{2} \frac{1}{\gamma_{mn}(1 + e^{-\gamma_{mn}})^2}.$$

Die Koeffizienten $C_{mn}$ in der allgemeinen Formel (10), mit Ausschluß von $C_{00}$, haben also in dem betrachteten Falle die folgende Gestalt:

$$C_{mn} = -\sin^2 m \frac{\pi}{2} \sin^2 n \frac{\pi}{2} \frac{8\pi\varepsilon^2}{\delta^4} \frac{e^{-\gamma_{mn}\delta}}{(1 + e^{-\gamma_{mn}\delta})^2}, \tag{34}$$

wobei

$$\gamma_{mn} = \frac{\pi}{\delta}\sqrt{m^2 + n^2} \tag{34a}$$

ist. Daraus kann man sehen, daß schon für den ersten (von Null verschiedenen) Koeffizienten $C_{11}$ der Faktor $e^{-\gamma_{mn}\delta}$ sehr klein wird $\left(e^{-\sqrt{2}\pi} \sim \frac{1}{80}\right)$. Die Wechselwirkung der beiden Kristallhälften reduziert sich also praktisch auf die Wechselwirkung ihrer äußeren Schichten ($z = 0$ und $z = \delta$): die durch den Faktor $(1 + e^{-\gamma_{mn}\delta})^{-2}$ ausgedrückte Korrektion für die Wechselwirkung aller übrigen Schichten miteinander ist sehr klein. Im betrachteten Falle kann man wegen des sehr raschen Abfalls der Koeffizienten $C_{mn}$ mit wachsenden $m, n$ den Energieausdruck (10) durch die zweigliederige Formel (17) approximieren. Die nächsten Glieder, die $m = 1$, $n = 3$ oder $m = 3$, $n = 1$ entsprechen, stehen zu dem ersten ($C_{11}$) in dem Verhältnis $e^{-\pi\sqrt{10}} : e^{-\pi\sqrt{2}}$.

Wir gehen jetzt zum zweiten Falle über: die Trennungsfläche $z = 0$ ist eine (110)-Fläche. Legt man die X-Achse in die Richtung einer

Flächendiagonale, so hat man es längs dieser Achse und ihrer parallelen Geraden nur mit Ionen desselben Vorzeichens zu tun. Als Elementarparallelogramm in der Ebene $z = 0$ kann man ein Rechteck wählen mit den Seiten $a = \delta\sqrt{2}$, $b = 2\delta$ und den Ladungen $\varepsilon$ im Punkte $x = y = 0$ und $-\frac{\varepsilon}{2}$ in den Punkten $x = 0$, $y = \pm\delta$ (die entsprechenden Ionen gehören gleichzeitig zwei elementaren Rechtecken an). Dabei hat $\delta$ dieselbe Bedeutung wie früher, während der Abstand zwischen Nachbarschichten $\delta' = \frac{\delta}{\sqrt{2}}$ ist.

Statt der Formel (33) bekommen wir in diesem Falle

$$\sigma_{mn}^{(0)} = \frac{\varepsilon}{2\sqrt{2}\,\delta^2}(1 - \cos n\pi) = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}\,\delta^2}\sin^2 n\frac{\pi}{2} \tag{35}$$

und für die $k$-te Ionenschicht

$$\sigma_{mn}^{(k)} = (-1)^k \sigma_{mn}^{(0)} e^{i\pi m k} = (-1)^{k(m+1)} \sigma_{mn}^{(0)}.$$

Dabei entsprechen die Faktoren $(-1)^k$ und $e^{i\pi m k}$ der Tatsache, daß die Nachbarschichten oder, genauer, ihre Schnitte durch die Ebenen $y =$ const entgegengesetzte Ladungen haben und um die Strecke $\frac{a}{2} = \frac{\delta}{\sqrt{2}}$ gegeneinander parallel zur $X$-Achse verschoben sind.

Es ist also

$$\sigma^{(k)} = \sum \sigma_{mn}^{(0)} e^{i\pi(m+1)k + i(m\alpha x + n\beta y)},$$

$$\varphi^{(k)} = \sum \frac{2\pi}{\gamma_{mn}} \sigma_{mn}^{(0)} e^{[i\pi(m+1) - \gamma_{mn}\delta']k} e^{-\gamma_{mn} z} e^{i(m\alpha x + n\beta y)}$$

und folglich, wegen

$$\sum_0^\infty e^{[i\pi(m+1) - \gamma_{mn}\delta']k} = \frac{1}{1 + (-1)^m e^{-\gamma_{mn}\delta'}},$$

$$\varphi = \sum \frac{2\pi\sigma_{mn}^{(0)}}{\gamma_{mn}} \frac{e^{-\gamma_{mn} z}}{1 + (-1)^m e^{-\gamma_{mn}\delta'}} e^{i(m\alpha x + n\beta y)}. \tag{35 a}$$

Da ferner

$$\sigma = \sum \frac{\sigma_{mn}^{(0)} e^{i(m\alpha x + n\beta y)}}{1 + (-1)^m e^{-\gamma_{mn}\delta'}}$$

und

$$\sigma' = -\sum \frac{(-1)^m \sigma_{mn}^{(0)}}{1 + (-1)^m e^{-\gamma_{mn}\delta'}} e^{i(m\alpha x + n\beta y)}$$

ist, so wird

$$\frac{\gamma_{mn}}{2\pi} B_{-m,-n} B'_{mn} = -\frac{2\pi}{\gamma_{mn}} \frac{(-1)^m (\sigma_{mn}^{(0)})^2}{(1 + (-1)^m e^{-\gamma_{mn}\delta'})^2}$$

und schließlich

$$C_{mn} = (-1)^m \sin^4 n\frac{\pi}{2}\,\frac{\varepsilon^2}{2\,\delta^4}\,\frac{2\,\pi}{\gamma_{mn}}\,\frac{e^{-\gamma_{mn}\delta/\sqrt{2}}}{\left(1 + (-1)^m e^{-\gamma_{mn}\delta/\sqrt{2}}\right)^2} \tag{36}$$

mit

$$\gamma_{mn} = \frac{\pi}{\delta}\sqrt{2\,m^2 + n^2}. \tag{36a}$$

Der Faktor $\sin n\frac{\pi}{2}$ zeigt, daß in der allgemeinen Formel (10) die Glieder mit geraden $n$ fehlen (selbstverständlich mit Ausnahme von $C_{00}$). Es ist dabei zu beachten, daß diese Formel sich durch (32) nicht approximieren läßt, denn der Koeffizient $C_{11}$ ist nach (36) negativ. Es ist leicht einzusehen, daß durch Hinzufügen von Gliedern höherer Ordnung die Sachlage gar nicht verbessert wird, denn die entsprechenden Koeffizienten (36) fallen mit steigenden $m$ und $n$ sehr rasch ab. Vielmehr ergibt sich nach Formel (36) ein negativer Wert für den Scherungsmodul $N_x$ $(= \delta\,\alpha^2 \sum C_{mn}\, m^2)$, d. h. die erste der Stabilitätsbedingungen (12a) wird verletzt. Dies zeigt, daß unsere bisherige Annahme über die Darstellbarkeit des nicht Coulombschen Anteils der gegenseitigen Energie $U$ durch einen einzigen Term — $C_{00}\, e^{-\gamma_{00}\zeta}$ — unzutreffend ist, jedenfalls in dem Falle, daß die Ionen als Punktladungen behandelt werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei Berücksichtigung des vollständigen elektrischen Feldes der Ionen sich ganz andere Werte für die Koeffizienten $C_{mn}$ ergeben würden, als die durch die Formel (36) gelieferten. Es muß aber betont werden, daß dieses die Parameter $\gamma_{mn}$ unbeeinflußt lassen würde. Ob diese Parameter tatsächlich der Beziehung (6a), die für Coulombsche Kräfte charakteristisch ist, genügen oder nicht, kann nur durch Vergleich der Theorie mit der Erfahrung entschieden werden. Auf diese Frage wollen wir hier nicht näher eingehen.

§ 11. Einfluß der inneren Volumendeformationen. In den vorhergehenden Erörterungen haben wir die gegenseitige Energie der beiden Kristallhälften berechnet unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß jede dieser Hälften undeformiert bleibt. Wir wollen nun diese Voraussetzung fallen lassen und den Einfluß der entsprechenden Deformationen auf $U$ abschätzen.

Aus den oben behandelten Beispielen folgt ohne weiteres, daß dieser Einfluß sehr gering bleiben muß, denn die Wechselwirkung der beiden Kristallhälften reduziert sich praktisch auf die Wechselwirkung ihrer nächsten aneinanderliegenden Schichten. Der Einfachheit halber werden wir nur den Fall betrachten, daß die nachfolgenden, der Grenz-

ebene $z = 0$ parallelen Schichten des Kristalls dieselbe Beschaffenheit haben und im Normalzustand um die Strecken $\xi_0, \eta_0$ (parallel zu den Koordinatenachsen $X$ bzw. $Y$) gegeneinander verschoben erscheinen; der Abstand zwischen den Nachbarschichten sei dabei immer gleich $\zeta_0 = \delta$.

Nehmen wir nun an, daß die Hälfte II des Kristalls gegen die Hälfte I eine Verschiebung mit den Komponenten $\xi, \eta, \zeta$ erleidet, so bedeutet dies, daß jede der Grenzebene parallele Schicht der einen wie der anderen Kristallhälfte relativ zu der vorhergehenden Schicht dieselbe zusätzliche Verschiebung erfährt. Man kann also den deformierten Zustand des betreffenden Kristalls als den Normalzustand eines anderen Kristalls behandeln, der durch die Parameter $\xi^* = \xi_0 + \xi$, $\eta^* = \eta_0 + \eta$ und $\delta^* = \delta + \zeta$ (statt $\xi_0, \eta_0, \delta$) charakterisiert wird.

Wir wollen zunächst nur den elektrischen Anteil der gegenseitigen Energie ($V$) bestimmen; dabei müssen wir die Ladungsverteilung auf der Ebene $z = 0$ als bekannt voraussetzen. Dann bekommen wir mit denselben Bezeichnungen wie im vorigen Paragraphen [vgl. (33) bis (33c)]

$$\left.\begin{aligned} \varphi^{(k)} &= \sum \frac{2\pi}{\gamma_{mn}} \sigma_{mn}^{(k)} e^{-\gamma_{mn}(k\delta^* + z) + i(m\alpha x + n\beta y)} \\ \sigma_{mn}^{(k)} &= \sigma_{mn}^{(0)} e^{i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*)k} \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

und folglich, wegen

$$\sum_{k=0}^{\infty} e^{[i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*) - \gamma_{mn}\delta^*]k} = \frac{1}{1 - e^{i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*) - \gamma_{mn}\delta^*}},$$

$$\varphi = \sum B_{mn}^* e^{-\gamma_{mn} z + i(m\alpha x + n\beta y)}$$

mit

$$B_{mn}^* = \frac{2\pi}{\gamma_{mn}} \frac{\sigma_{mn}^{(0)}}{1 - e^{i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*) - \gamma_{mn}\delta^*}}. \tag{37a}$$

Dementsprechend wird

$$B_{mn}'^* = B_{mn}^* e^{i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*)}$$

und

$$\begin{aligned} V &= \sum' \frac{\gamma_{mn}}{2\pi} B_{-m,-n}^* B_{mn}'^* e^{-\gamma_{mn}\delta^*} \\ &= \sum' \frac{\gamma_{mn}}{2\pi} B_{-m,-n}^* B_{mn}^* e^{-\gamma_{mn}\delta^* + i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*)}, \end{aligned}$$

d. h.

$$V = \sum V_{mn}^* e^{-\gamma_{mn}\zeta + i(m\alpha\xi + n\beta\eta)},$$

wo die Größen

$$V_{mn}^* = \frac{2\pi}{\gamma_{mn}} \frac{|\sigma_{mn}^{(0)}|^2 e^{i(m\alpha\xi_0 + n\beta\eta_0) - \gamma_{mn}\delta}}{(1 - e^{i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*) - \gamma_{mn}\delta^*})(1 - e^{-i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*) - \gamma_{mn}\delta^*})}$$

im Gegensatz zu den Koeffizienten $V_{mn}$ in (8 b) Funktionen von $\xi, \eta, \zeta$ sind. Dabei bekommt man die $V_{mn}$ aus $V^*_{mn}$ einfach durch Nullsetzen der Verschiebungskomponenten $\xi, \eta, \zeta$. Es wird also

$$V^*_{mn} = V_{mn} \frac{(1 - e^{i(m\alpha\xi_0 + n\beta\eta_0) - \gamma_{mn}\delta})(1 - e^{-i(m\alpha\xi_0 + n\beta\eta_0) - \gamma_{mn}\delta})}{(1 - e^{i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*) - \gamma_{mn}\delta^*})(1 - e^{-i(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*) - \gamma_{mn}\delta^*})}$$

oder, näherungsweise, wegen der Kleinheit von $e^{-\gamma_{mn}\delta}$ gegen 1,

$$V^*_{mn} = V_{mn}[1 - 2e^{-\gamma_{mn}\delta}(\cos(m\alpha\xi_0 + n\beta\eta_0) - e^{-\gamma_{mn}\zeta}\cos(m\alpha\xi^* + n\beta\eta^*))]. \tag{38}$$

In den einfachsten Fällen hat man $\xi_0 = \frac{a}{2}$ oder 0 und ebenso $\eta_0 = \frac{b}{2}$ oder 0, und folglich $\cos(m\alpha\xi_0 + n\beta\eta_0) = \pm 1$ und $\sin(m\alpha\xi_0 + n\beta\eta_0) = 0$. Die Formel (38) nimmt dabei die folgende Gestalt an:

$$V^*_{mn} = V_{mn}\{1 \mp 2e^{-\gamma_{mn}\delta}[1 - e^{-\gamma_{mn}\zeta}\cos(m\alpha\xi + n\beta\eta)]\}. \tag{38a}$$

Dementsprechend bekommen wir

$$C^*_{mn} = C_{mn}[1 \mp 2e^{-\gamma_{mn}\delta}(1 - e^{-\gamma_{mn}\zeta}\cos m\alpha\xi \cos n\beta\eta)]. \tag{38b}$$

Diese Formeln zeigen, daß die von der Volumendeformation der beiden Kristallhälften herrührende Korrektion des Ausdrucks (10) ihrer gegenseitigen Energie sehr unbedeutend ist. Da die „nichtelektrischen" Kräfte noch viel rascher mit dem Abstand abnehmen als die Coulombschen, so kann man die ihnen entsprechende Korrektion ganz außer acht lassen.

Insbesondere folgt daraus, daß die in § 8 gegebenen angenäherten Ausdrücke für die Elastizitäts- und Scherungsmoduln keinen beträchtlichen Fehler enthalten und daß deshalb die Beziehungen (18) und (32b) zwischen diesen Moduln und der Zug- bzw. Schubfestigkeit als zutreffende Näherungen angesehen werden dürfen.

§ 12. Einfluß der Wärmebewegung. Um den Einfluß der Temperatur auf die Festigkeit zu bestimmen, genügt es nach dem Vorhergehenden, nur die Schwingungsbewegung der Atome der beiden äußeren Schichten ($z = 0$ und $z = \delta$) zu berücksichtigen (dazu kommt noch eine von der Wärmedilatation herrührende Korrektion, die wir unten besprechen werden).

Die mittlere Verschiebung der oberen Schicht (d. h. der Hälfte II des Kristalls) gegen die untere sei $\xi, \eta, \zeta$. Die wahre Verschiebung zweier Teile dieser Schichten, die im Normalzustand auf derselben „vertikalen" Linie $x, y$ liegen, muß sich davon unterscheiden durch die von den Wärmeschwingungen verursachte Verschiebung $u = u'' - u'$, $v = v'' - v'$.

$w = w'' - w'$, wo $u', v', w'$ und $u'', v'', w''$ die Komponenten der entsprechenden Verschiebungen für die untere bzw. die obere Schicht bedeuten. Im Gegensatz zu den Grundverschiebungskomponenten $\xi, \eta, \zeta$, die als von $x$ und $y$ unabhängige Konstanten anzusehen sind, sind die obigen „Wärmeverschiebungskomponenten" rasch veränderliche Funktionen von $x, y$. Diese Funktionen kann man bekanntlich als eine Superposition von stehenden elastischen Wellen verschiedener Länge darstellen, wobei die kürzeste Wellenlänge von der Größenordnung des Abstandes zwischen den nächsten Atomen ist.

Wir betrachten zunächst nur solche Wellen, deren Länge in der $XY$-Ebene größer als die lineare Ausdehnung eines Elementarrechtecks $(a. b)$ ist. In diesem Falle kann man zur Berechnung der gegenseitigen Energie zweier Teile der beiden Grenzschichten mit dem (genügend kleinen) Flächeninhalt $S$ die übliche Formel (10) anwenden, wobei nur die Verschiebungskomponenten $\xi, \eta, \zeta$ durch $\xi + u$, $\eta + v$, $\zeta + w$ zu ersetzen sind und der ganze Ausdruck mit $S$ zu multiplizieren ist. Auf diese Weise erhalten wir für die genannte Energie den Ausdruck

$$U'S = -S \sum C_{mn} e^{-\gamma_{mn}(\zeta + w)} \cos m\alpha(\xi + u) \cos n\beta(\eta + v), \quad (39)$$

der sich für kleine Werte von $u, v, w$ und $\xi, \eta, \zeta$ in der angenäherten Form

$$U'S = US + \Delta U . S$$

darstellen läßt, wo $U$ durch (10) und $\Delta U$ durch (14) gegeben sind. Sind die $\xi, \eta, \zeta$ nicht klein, so bekommt man für $\Delta U$ den komplizierteren Ausdruck

$$\Delta U = \mu_x u + \mu_y v + \mu_z w$$
$$+ \tfrac{1}{2}\{\mu_{xx} u^2 + \mu_{yy} v^2 + \mu_{zz} w^2 + 2\mu_{yz} v w + 2\pi_{zx} w x + 2\mu_{xy} u v\},$$

wo die Koeffizienten $\mu_x, \ldots, \mu_{xx}, \ldots$ die entsprechenden ersten und zweiten Ableitungen von $U$ nach $\xi, \eta, \zeta$ bedeuten.

Insofern die Verschiebung $\xi, \eta, \zeta$ einem Gleichgewichtszustand unter der Wirkung einer äußeren Flächenkraft $f$ mit den Komponenten $f_x = \frac{\partial u}{\partial \xi}$, $f_y = \frac{\partial u}{\partial \eta}$, $f_z = \frac{\partial u}{\partial \zeta}$ entspricht, muß die für die Zusatzverschiebung $u, v, w$ verbrauchte Energie gleich

$$S \Delta U - S(f_x u + f_y v + f_z w) = S \Delta U'$$

sein, d. h.

$$S \Delta U' = \tfrac{1}{2}(\mu_{xx} u^2 + \mu_{yy} v^2 + \mu_{zz} w^2 + 2\mu_{xy} u v + 2\mu_{xz} u w + 2\mu_{yz} v w). \quad (39a)$$

Die Koeffizienten dieser quadratischen Form sind näherungsweise durch die Formeln (21), (22), (23) bis (23 b) gegeben.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zusatzverschiebungskomponenten der betrachteten Grenzschichtteile in den Intervallen $du', \ldots dw''$ enthalten sind, drückt sich bekanntlich durch die Formel

$$d\,W = A\,e^{-\frac{S\,\Delta\,U'}{k\,T}}\,du' \ldots dw'' \tag{40}$$

aus, wo der Koeffizient $A$ durch die Bedingung $\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int d\,W = 1$ bestimmt ist. Dementsprechend bekommen wir für den Mittelwert von (39) die Formel

$$\overline{U'}\,.\,S = S\int \cdots \int U'\,d\,W. \tag{40a}$$

Der Einfachheit halber werden wir die verschiedenen Verschiebungskomponenten als voneinander unabhängige Größen behandeln. Dann ergibt sich nach (39)

$$\overline{U'}\,S = -\,S\sum C_{m\,n}\,\overline{e^{-\gamma_{m\,n}(\zeta + w)}}\,.\,\overline{\cos m\,\alpha\,(\xi + u)}\,.\,\overline{\cos n\,\beta\,(\eta + v)}. \tag{40b}$$

Zur Berechnung des Mittelwertes von $\cos m\,\alpha\,(\xi + u)$ bemerken wir, daß nach den Formeln

$$\cos m\,\alpha\,(\xi + u) = \cos m\,\alpha\,\xi \cos m\,\alpha\,u - \sin m\,\alpha\,\xi \sin m\,\alpha\,u,$$
$$e^{i\,m\,\alpha\,u} = \cos m\,\alpha\,u + i\sin m\,\alpha\,u$$

und

$$\overline{\sin m\,\alpha\,u} = 0$$

(wegen der Gleichwahrscheinlichkeit der positiven und negativen $u$-Werte).

$$\overline{\cos m\,\alpha\,(\xi + u)} = \overline{e^{i\,m\,\alpha\,u}} = \overline{e^{i\,m\,\alpha\,u'}}\,.\,\overline{e^{i\,m\,\alpha\,u''}} = (\overline{e^{i\,m\,\alpha\,u'}})^2.$$

wird. Ferner gilt

$$\overline{e^{i\,m\,\alpha\,u'}} = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{i\,m\,\alpha\,u - \frac{S\mu_{x\,x}}{2\,k\,T}u^2}\,du \Big/ \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{S\mu_{x\,x}}{2\,k\,T}u^2}\,du$$

oder, nach der bekannten Formel

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{p - q\,u^2}\,d\,u = e^{\frac{p^2}{4\,q}}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-q\,v^2}\,d\,v \quad \left(v = u - \frac{1}{2}\,\frac{p}{q}\right),$$

$$\overline{e^{i\,m\,\alpha\,u'}} = e^{-\frac{m^2\,\alpha^2}{2\,S\,\mu_{x\,x}}k\,T},$$

d. h.

$$\overline{\cos m\,\alpha\,(\xi + u)} = e^{-\frac{m^2\,\alpha^2}{S\,\mu_{x\,x}}k\,T}\,.\cos m\,\alpha\,\xi.$$

Ebenso bekommen wir

$$\overline{\cos n\beta(\xi + v)} = e^{-\frac{m^2\alpha^2}{S\mu_{xx}}kT} \cos n\beta\eta$$

und

$$\overline{e^{-\gamma_{mn}(\zeta + w)}} = e^{+\frac{\gamma_{mn}^2}{S\mu_{zz}}kT} e^{-\gamma_{mn}\zeta}.$$

Er ergibt sich also nach (40b) die folgende Formel für die mittlere gegenseitige Energie der betrachteten Kristallhälfte pro Flächeneinheit, wenn $S$ als eine gegebene konstante Größe angesehen wird:

$$\overline{U'} = -\sum C'_{mn} e^{-\gamma_{mn}\zeta} \cos m\alpha\xi \cos n\beta\eta, \tag{41}$$

wo

$$C'_{mn} = C_{mn} e^{-\varrho_{mn}T} \tag{41a}$$

und

$$\varrho_{mn} = \frac{k}{S}\left(\frac{m^2\alpha^2}{\mu_{xx}} + \frac{n^2\beta^2}{\mu_{yy}} - \frac{\gamma_{mn}^2}{\mu_{zz}}\right) \tag{41b}$$

ist.

Die Formel (41) hat dieselbe Gestalt wie die ursprüngliche Formel (10); sie unterscheidet sich von ihr nur durch die Werte der Koeffizienten $C'_{mn}$.

Was die Größe der Fläche $S$ anbetrifft, so ist es von vornherein klar, daß sie, wenigstens in der Größenordnung, mit der Elementarfläche, die der Periodizität der betrachteten Netzebenen entspricht, übereinstimmen muß. Eine genauere Abschätzung von $S$ ergibt sich mittels der folgenden Überlegung.

Wir betrachten den Fall eines kräftefreien Kristalls. Dann müssen die Formeln

$$\mu_{xx} = \frac{N_x}{\delta}, \quad \mu_{yy} = \frac{N_y}{\delta}, \quad \mu_{zz} = \frac{E}{\delta} \tag{42}$$

gelten. Den Energiezuwachs $\overline{U'} - U$ können wir dabei (wegen $\xi = \eta = \zeta = 0$) nach (14) in der Form

$$\overline{U'} - U = \Delta\overline{U} = \frac{1}{2}\left(N_x \frac{\overline{u^2}}{\delta} + N_y \frac{\overline{v^2}}{\delta}\right) + \frac{1}{2} E \frac{\overline{w^2}}{\delta} \tag{42a}$$

schreiben und als den potentiellen Anteil der Energie der Wärmeschwingungen pro Volumen $\delta$ des Kristalls betrachten. — Ist die Anzahl der Atome in der Volumeneinheit gleich $n$ und folglich die Anzahl der Freiheitsgrade $3n$, so kann man andererseits näherungsweise

$$\overline{U'} - U = \frac{3}{2}\delta n k T \tag{43}$$

setzen.

Dies zeigt, daß die Parameter $\varrho_{mn}$ in (41 a) sehr klein bleiben müssen, so daß man (41 a) durch die angenäherte Formel

$$C'_{mn} = C_{mn}(1 - \varrho_{mn} T)$$

ersetzen kann. Dabei wird aber nach (41)

$$\overline{U'} - U = \sum C_{mn} \varrho_{mn} T,$$

oder nach (14 a), (14 b) und (42)

$$\overline{U'} - U = \frac{kT}{S}. \tag{43 a}$$

Aus dem Vergleich von (43) und (43 a) ergibt sich

$$S = \frac{2}{3 \delta n}, \tag{44}$$

oder, wenn die Anzahl der Atome in dem Elementarrechteck vom Flächeninhalt $ab$ durch $\nu$ bezeichnet wird ($\nu = n \delta a b$),

$$S = \frac{2}{3 \nu} a b. \tag{44 a}$$

Es ist nun leicht direkt zu verifizieren, daß die Parameter $\varrho_{mn}$ — für den Normalzustand — sehr kleine Größen sind, wodurch bei nicht zu hohen Temperaturen die obigen Näherungsformeln gerechtfertigt werden. Insofern die für die Coulombschen Kräfte charakteristische Beziehung (6 a) gilt, läßt sich leicht zeigen, daß diese Parameter — mit Ausschluß von $\varrho_{00}$ — positive Größen sind, d. h. einer Abnahme der (positiven) Koeffizienten $C_{mn}$ mit der Temperatur entsprechen. Dagegen muß $\varrho_{00} = -\frac{\delta k \gamma_0^2}{SE} = -\varrho_0$ selbstverständlich negativ sein, was aber ebenfalls einer algebraischen Abnahme des negativen Koeffizienten $C_0$ entspricht.

Wir betrachten beispielsweise den einfachsten Fall, daß

$$\mu_{xx} = \mu_{yy} = \frac{N}{\delta}$$

ist, wobei zwischen $N$ und $E = \mu_{zz} \delta$ die für armorphe Körper geltende Beziehung

$$N = \frac{E}{2(1 + \sigma)}$$

besteht. Dann wird wegen $\gamma_{mn}^2 = m^2 \alpha^2 + n^2 \beta^2$

$$\varrho_{mn} = \frac{\delta k \gamma_{mn}^2}{S} \left( \frac{1}{N} - \frac{1}{E} \right) = \frac{\delta k \gamma_{mn}^2 (1 + 2\sigma)}{SE} > 0.$$

Zur Bestimmung der Größenordnung von $\varrho_{mn}$ setzen wir $a = b = \delta$, $S \simeq \delta^2$, und folglich

$$\varrho_{mn} \backsim (m^2 + n^2) \frac{4\pi^2 k}{\delta^3 E}.$$

Für $m \backsim n \backsim 1$ — was den wichtigsten Termen in der Entwicklung der Energie nach (10 a) entspricht — ergibt sich mit $\delta \sim 10^{-8}$ und $E \sim 10^{12}$

$$\varrho \backsim 10^{-4}.$$

Anders ist der Fall, daß der Kristall einer genügend großen Schubkraft unterworfen ist. Dabei müssen sich nach (21) und (22) die Koeffizienten $\mu_{xx}$, $\mu_{yy}$ verkleinern (denn die Koeffizienten $a'_{xx}$, $a'_{xy}$, $a'_{yy}$ sind, wie leicht einzusehen, positive Größen), was nur teilweise durch die entsprechende Vergrößerung von $\mu_{zz}$ [siehe (23)] kompensiert werden kann. In der Tat muß bei der Annäherung an die Elastizitätsgrenze in der Richtung der $X$-Achse $\frac{\partial u}{\partial \xi} = \mu_x$ zum Maximum, und folglich $\mu_{xx} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}$ zu Null streben. Dies entspricht einem sehr raschen Anwachsen der Parameter $\varrho$.

§ 13. Diskussion der Resultate. Die Ergebnisse des vorangehenden Paragraphen gestatten es, die Temperaturabhängigkeit der Elastizitätsmoduln einerseits und der entsprechenden Festigkeitsgrenzen andererseits zu bestimmen. Zugleich geben sie eine (vielleicht nur teilweise) Erklärung der merkwürdigen Tatsache, daß, im Gegensatz zu der Theorie des § 8, wo der Einfluß der Wärmebewegung außer acht gelassen war, die Schubfestigkeit mit steigender Temperatur viel rascher als der Scherungsmodul abnimmt.

Was die Temperaturabhängigkeit der Scherungsmoduln anbetrifft, so drückt sie sich nach (14 a) und (41 a) durch die Formeln

$$\left.\begin{aligned} N'_x &= \delta\alpha^2 \sum C_{mn} m^2 e^{-\varrho_{mn} T} \\ N'_y &= \delta\beta^2 \sum C_{mn} n^2 e^{-\varrho_{mn} T} \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

aus. In den einfachsten Fällen, wo die Energie durch (17) oder (32) dargestellt werden kann, reduzieren sich diese Formeln auf

$$N'_x = N_x e^{-\varrho T}, \quad N'_y = N_y e^{-\varrho T}, \tag{45 a}$$

bzw.

$$N'_x = N_x e^{-\varrho_{11} T}, \quad N'_y = \left(N_y - N_x \frac{\beta^2}{\alpha^2}\right) e^{-\varrho_{01} T} + N_x \frac{\beta^2}{\alpha^2} e^{-\varrho_{11} T}, \tag{45 b}$$

wo die Werte $N_x$, $N_y$ sich auf den absoluten Nullpunkt beziehen.

Für den Zugmodul $E$ ergibt sich statt (45)

$$E' = -\delta \sum C_{mn} \gamma_{mn}^2 e^{-\varrho_{mn} T}. \tag{46}$$

Dabei muß man aber beachten, daß die bei $T = 0$ geltende statische Gleichgewichtsbedingung (11)

$$C_0 \gamma_0 + \sum' C_{mn} \gamma_{mn} = 0$$

für die Koeffizienten $C'_0$, $C'_{mn}$ nicht mehr bestehen kann. Und zwar muß die Wärmebewegung einen Druck — oder eher Zug — bedingen, der für die Wärmedilatation verantwortlich ist. Diesen Zug, pro Flächeneinheit gerechnet, werden wir als eine der absoluten Temperatur proportionale Größe betrachten und durch $\sigma T$ bezeichnen. Dann ergibt sich statt (11)

$$\left(\frac{\partial u'}{\partial \xi}\right) = C'_0 \gamma_0 e^{-\gamma_0 \xi_T} + \sum' C'_{mn} \gamma_{mn} e^{-\gamma_{mn} \xi_T} = \sigma T,$$

oder wegen der Kleinheit von $\xi$

$$-\left(C'_0 \gamma_0^2 + \sum C'_{mn} \gamma_{mn}^2\right) \xi_T = \sigma T,$$

d. h. nach (46)

$$E' \frac{\xi_T}{\delta} = \sigma T. \tag{46 a}$$

Diese Formel bestimmt näherungsweise die thermische Dilatation [bei $T = 0$ ist $\xi_T = 0$]. In dem einfachsten Falle der zweigliedrigen Energieformel (17) bekommen wir

$$E' = -\delta \left(C_0 \gamma_0^2 e^{\varrho_0 T} + C_1 \gamma_1^2 e^{-\varrho_1 T}\right),$$

oder näherungsweise, insofern $\varrho_0 T$ und $\varrho_1 T$ klein bleiben,

$$E' = E - \delta \left(C_0 \gamma_0^2 \varrho_0 + C_1 \gamma_1^2 \varrho_1\right) T = E - \delta C_1 \gamma_1 (\gamma_1 \varrho_1 - \gamma_0 \varrho_0) T. \tag{46 b}$$

Der Faktor $\gamma_1$ ist sicher kleiner als $\gamma_0$; dagegen muß $\varrho_1$ größer als $\varrho_0$ sein. Erfahrungsgemäß muß $E$ mit der Temperatur abnehmen und folglich $\gamma_1 \varrho_1 > \gamma_0 \varrho_0$ sein.

In den obigen Formeln haben wir die Tatsache unberücksichtigt gelassen, daß die Koeffizienten $C_{mn}$ nach ihrer Definition [siehe (10 a) und (8 b)] den Faktor $e^{-\gamma_{mn} \delta}$ enthalten, und dementsprechend infolge der Wärmedilatation sich ändern müssen. In der Tat haben wir bei der Temperatur $T$ für $\delta$ den Wert $\delta' = \delta + \xi_T$ gefunden. Es ist aber leicht einzusehen, daß die entsprechende Variation der Koeffizienten $C_{mn}$ klein im Vergleich mit der von den Wärmeschwingungen herrührenden und durch den Faktor $e^{-\varrho_{mn} T}$ ausgedrückten Variation ist. Und zwar wird, wenn

man den linearen Ausdehnungskoeffizienten mit $\varkappa \left(\sim \frac{\sigma}{E}\right)$ bezeichnet, $\zeta_T = \delta \varkappa T$ und $e^{-\gamma_{mn}\zeta_T} = e^{-\gamma_{mn}\delta\varkappa T}$. Nun ist $\varkappa$ der Größenordnung nach gleich $10^{-5}$. Deshalb wird

$$\frac{\gamma_{mn}\delta\varkappa}{\varrho_{mn}} \simeq \frac{1}{10}$$

[schon für $m = n = 1$][1]). Man könnte selbstverständlich den Einfluß der Wärmeausdehnung auf die Energie $U$ leicht berücksichtigen, indem man die Parameter $\varrho_{mn}$ durch $\varrho'_{mn} = \varrho_{mn} + \gamma_{mn}\delta\varkappa$ ersetzt.

Es sei bemerkt, daß die Formeln (45a), (45b) und (46b) hinsichtlich ihrer allgemeinen Gestalt und, was besonders wichtig ist, der Größenordnung der Koeffizienten mit den empirischen Formeln von J. Andrews[2]) und W. Widder[3]) für verschiedene Metalle in der gegewöhnlichen mikrokristallinischen Form übereinstimmen. Und zwar muß nach den Ergebnissen dieser Forscher der Koeffizient $\frac{1}{\varrho}$ von der Größenordnung der Schmelztemperatur der betreffenden Substanz sein, was durch die obige Abschätzung bestätigt zu werden scheint. Für die genauere Prüfung der Theorie muß man aber die entsprechenden Daten für Einkristallkörper benutzen.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung der Schub- und Zugfestigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur über.

Was die Schubfestigkeit betrifft, so kann man sie mittels der allgemeinen Formel (28a) berechnen, wobei aber die Koeffizienten $C_{mn}$ nicht durch die normalen der betrachteten Temperatur entsprechenden Temperaturfaktoren $e^{-\varrho_{mn}T}$ multipliziert werden sollen, sondern durch Faktoren $e^{-\varrho^*_{mn}T}$, welche dieser Temperatur beim deformierten Zustand entsprechen. Wie schon am Ende des letzten Paragraphen bemerkt wurde, müssen die Parameter $\varrho^*_{mn}$ viel größer als die normalen $\varrho_{mn}$ sein. Deshalb müssen wir bei der Bestimmung der Schubfestigkeit nicht mit den Koeffizienten $C'_{mn}$, sondern mit den viel kleineren

$$C^*_{mn} = C_{mn}\, e^{-\varrho^*_{mn}T}$$

[1]) Dieses Resultat folgt, unabhängig von der angeführten — ziemlich unsicheren — Überschlagsrechnung, aus der Tatsache, daß die Wärmekapazität der festen Körper hauptsächlich von der Schwingungsbewegung, und nur in verhältnismäßig geringem Grade von der Wärmeausdehnung abhängt.

[2]) Phys. ZS. **27**, 210, 1926.

[3]) Ebenda **26**, 618, 1925.

rechnen, und dementsprechend in (28) und (28a) statt $N_x$ nicht den wirklichen Elastizitätsmodul bei der Temperatur $T$ ($N_x'$), sondern die viel kleinere Größe

$$N_x^* = \delta \alpha^2 \sum C_{mn}^* m^2$$

einsetzen. Dadurch kann sich die Kleinheit der Schubfestigkeit im Vergleich mit dem Scherungsmodul, die beobachtet wird, erklären.

Die genaue Berechnung der Schubfestigkeit bei verhältnismäßig hohen Temperaturen ist eine schwierige Aufgabe, denn die Koeffizienten $C_{mn}'$ in dem allgemeinen Ausdruck (10a) der Energie werden selbst — vermittelst der Parameter $\mu_{xx}$, $\mu_{yy}$, $\mu_{zz}$ — Funktionen der Verschiebungskomponenten $\xi$, $\eta$, $\zeta$. Es erhebt sich noch die Frage, ob bei der Berechnung dieser Funktionen nach den Formeln (21), (22) und (23) die konstanten, sich auf den Nullpunkt beziehenden Koeffizienten $C_{mn}$ oder wieder die $C_{mn}'$ benutzt werden sollen. Die erste Alternative scheint mir die richtige zu sein. Jedenfalls kann sie zur angenäherten Berechnung der kritischen Verschiebung $\xi^*$, $\eta^*$, $\zeta^*$ als erste Annäherung sicher gelten. Auf die tatsächliche Berechnung wollen wir hier nicht eingehen, und wir werden uns vorläufig mit dem angeführten rein qualitativen Resultat begnügen, daß die Schubfestigkeit infolge der durch die Deformation bedingten Zunahme der Wärmeschwingungen bei gewöhnlichen Temperaturen viel rascher als der Scherungsmodul abfallen kann [1]).

Ähnliche Resultate sollten sich für die Zugfestigkeit im Verhältnis zum Elastizitätsmodul $E$ ergeben. Denn bei Normalverschiebungen, die in der Nähe der Festigkeitsgrenze liegen, müssen die Parameter $\mu_{xx}$, $\mu_{yy}$, $\mu_{zz}$ einen starken Abfall, und dementsprechend die Wärmeschwingungen eine „kritische" Zunahme erleiden.

Tatsächlich aber findet unter gewöhnlichen Umständen das Zerreißen schon lange vorher statt, ehe die theoretische Festigkeitsgrenze erreicht ist — noch in dem Gebiet der elastischen Deformation für spröde Körper. Diese Tatsache pflegt man nach Griffith durch die Annahme kleiner Löcher, die sich auf der Oberfläche oder auch innerhalb des betreffenden Körpers befinden, zu erklären. Wenn diese Erklärung zutrifft, so ist es klar, daß die Temperatur keinen merklichen Einfluß auf die beobachtete „technische" Zugfestigkeit ausüben kann.

Es erhebt sich noch die Frage, ob diese Griffithschen „Löcher" keinen Einfluß derselben (herabsetzenden) Art auch auf die Schubfestig-

[1]) Die quantitative Betrachtung dieser Frage habe ich bisher noch nicht durchgeführt.



keit erweisen können. Die starke Temperaturabhängigkeit der Schubfestigkeit spricht aber gegen diese Vermutung. Diese Frage könnte man jedenfalls unzweideutig lösen durch Beobachtung der bei Annäherung an die Elastizitätsgrenze auftretenden Normaldilatation des betrachteten Kristalls. Nach unserer Theorie muß diese Normaldilatation bei niedrigen Temperaturen etwa 1 bis 2 Proz. der Tangentialverschiebung betragen. Dies gilt aber offenbar nur dann, wenn der ganze Kristall die entsprechende Volumdeformation erfährt. Findet dagegen die Gleitung nur in einer bestimmten besonders schwachen Ebene, bei noch verhältnismäßig kleiner Schubkraft, statt, so muß die erwähnte Normalverschiebung unbemerkbar bleiben.

Ich hoffe, diese Fragen in einer späteren Mitteilung näher untersuchen zu können.

Hamburg-Göttingen, April 1926.

# Über die Explosionsspektra des Quecksilberfulminats und einiger Azide.

Von **A. Petrikaln** in Riga.

(Eingegangen am 26. April 1926.)

Es wurden die Explosionsspektra des Quecksilberfulminats und diejenigen der Ca-, Sr-, Ba- und Zn-Azide untersucht. Beim Quecksilberfulminat konnten nur die Triplettserien (nämlich die I. und die II. Nebenserie) sowie die Resonanzlinie 2536 nachgewiesen werden. Auch bei den Ca-, Sr- und Ba-Aziden treten die Triplettserien hervor, aber hier waren auch einige Linien der Singulettgruppe vorhanden. Das basische Zinkazid zeigt nur die ersten Tripletts der diffusen und scharfen Nebenserie. Das Quecksilberfulminat gibt noch das Cyanbandenspektrum, während die Azide der alkalischen Erden die Oxydbanden, die aus den Flammenspektren bekannt sind, geben. Die Oxydbanden treten nur im langwelligeren sichtbaren Gebiet auf.

Einleitung. Das Problem des inneren Mechanismus einer chemischen Reaktion gehört zu den größten und interessantesten der gesamten Atomphysik. Leider ist die theoretische Erforschung dieses Gebietes durch die Kompliziertheit der Vorgänge stark gehemmt worden, und auch die Experimentalforschung hat nicht in genügendem Maße sicheres Versuchsmaterial zur Lösung der obigen Spezialfrage beizubringen vermocht.

Die Forschungsrichtung für einige nahestehende Probleme ist bekanntlich von der Schule Francks und anderen gegeben worden. Hierzu gehören ja hauptsächlich die Energieübertragungsversuche durch einen Stoßakt, Aktivierungen durch die Übergabe von Strahlungsenergie u. a. Diese Versuche sind noch recht übersichtlich, wenn wir es mit Atomen zu tun haben, aber bei molekularen Gebilden, besonders solcher komplizierterer Zusammensetzung, konnten bisher noch keine eindeutigen Resultate erzielt werden.

In letzterer Zeit wird den Lumineszenzerscheinungen bei manchen chemischen Reaktionen große Aufmerksamkeit geschenkt[1]). Hauptsächlich sind es Energieübertragungen auf Atome oder Molekeln, bei der die übertragende Energiemenge für eine Quantenemission ausreicht.

[1]) Die Literaturangaben beziehen sich hier nur auf spektralanalytisch eingehend untersuchte Reaktionen: F. Haber und W. Zisch, ZS. f. Phys. **9**, 302, 1922. A. Petrikaln, ebenda **22**, 119, 1924; **25**, 292, 1924; **32**, 569, 1925. H. J. Emeléus and W. E. Downey, Journ. Chem. Soc. London **125**, 2491, 1924. H. J. Emeléus, ebenda **127**, 1362, 1925. H. Fränz und H. Kallmann, Naturwiss. **13**, 441, 1925; ZS. f. Phys. **34**, 924, 1925. H. Beutler und M. Polanyi, Naturwiss. **13**, 711, 1925. K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **116**, 391, 1925. K. Lialikow und A. Terenin, Naturwiss. **14**, 83, 1926. H. Beutler, St. v. Bogdandy und M. Polanyi, Naturwiss. **14**, 164, 1926.



Die allgemeine Annahme war noch vor kurzem, daß die Energieübertragung bei einem Stoßprozeß in der Art erfolge, daß das emittierte Energiequant nicht größer sein könne als die mittlere Energie eines Elementarprozesses, die wir aus der Wärmetönung der Reaktion berechnen.

Nun haben einige Forscher gezeigt, daß man diese allgemein ververbreitete Vorstellung über die Energieübertragung und -anregung ändern müsse, um nicht mit dem Energieprinzip in Kollision zu geraten. So hat Bonhoeffer[1]) beim aktiven Wasserstoff, Kallmann und Fränz[2]) bei der Reaktion zwischen Natrium und Chlor, und Beutler, Bogdandy und Polanyi[3]) bei der Reaktion zwischen Alkalidampf und Halogenen gezeigt, daß die Energieüberschreitungen eines Elementarprozesses recht erheblich sein können: für die Reaktion $Na + HgCl_2$ beträgt diese Überschreitung sogar bis zu 42 kcal pro Mol. Eine noch größere Differenz folgt aus der explosiven Zersetzung des Quecksilberfulminats, die bis zu 110 kcal pro Mol ausmacht.

Um diesen Unstimmigkeiten zu entgehen, könnte man vielleicht annehmen, daß die Anregung durch Stoßübertragung in diesem Falle nicht nur durch einen Elementarakt, sondern auch durch mehrere erfolgen könne. Wie die Akkumulationszeit mit unseren Vorstellungen über die bekannte Verweilzeit in Einklang zu bringen wäre, ist zurzeit noch unklar.

Ein anderer Gedankengang wurde von Petrikaln[4]) an einem interessanten Beispiel, nämlich der Zersetzung des Jodids der Millonschen Base, entwickelt. Das aus vier Quecksilberlinien bestehende Spektrum[5]) wurde so gedeutet, daß das Valenzelektron des Quecksilberatoms auf einer $2s$-Bahn kreist und recht locker mit dem Stickstoffatom gebunden ist; sobald das Kraftfeld des Stickstoffatoms verschwunden ist, fällt das Valenzelektron auf seine Grundbahn zurück. Bei diesem Vorgang können nur die beobachteten vier Linien auftreten. Wenn man diese Hypothese nicht annimmt, so sind hier dieselben Schwierigkeiten zu überwinden, die sich bei der Deutung der oben angeführten Beispiele einstellen.

Hier kann sogar die Annahme einer mehrfachen Stoßübertragung nicht zum Ziel führen, wenn man die negative Wärmetönung der Reaktion in Betracht zieht. Aus dem oben Angeführten ist zu ersehen, daß die Sachlage auf diesem Gebiet der Atomphysik gegenwärtig eine solche ist,

---

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) l. c.
[4]) ZS. f. Phys. **32**, 569, 1925.
[5]) Das gleichzeitig entstehende Bandenspektrum gehört dem Quecksilberjodür zu.

daß tiefere theoretische Betrachtungen wegen Mangels an sichergestellten Experimentalergebnissen keinen fruchtbaren Grund haben können. Daher ist jeder Versuch auf diesem Gebiete willkommen.

Das beste Forschungsmittel, das wir für diese Art von Untersuchungen besitzen, ist ja die Spektralanalyse der die Reaktionen begleitenden Strahlungserscheinungen, und die richtige Deutung der Spektra ließe hoffen, viele Fragen aufzuklären, wenn die nötigen experimentellen Unterlagen vorhanden wären.

Das gesamte Versuchsmaterial über Lumineszenzerscheinungen bei Reaktionen ist nicht groß, und ganz gering ist die Zahl der eingehender analysierten Fälle; dabei ist eine Klasse von Reaktionen, nämlich die der Explosionen, gänzlich unberücksichtigt geblieben[1]). Es wurden nun mit einigen Aziden sowie mit Quecksilberfulminat spektralanalytische Versuche angestellt. Die Azide zerfallen bei der Explosion in Metall und Stickstoff, es entstehen also freie Elemente, und es können daher keine komplizierten Strahlungserscheinungen erwartet werden. Gerade das Quecksilberazid zu untersuchen, wäre sehr interessant, aber leider ist es zu brisant, und das Arbeiten mit größeren Mengen auch gefährlich, daher wurde an Stelle des Quecksilberazids Quecksilberfulminat verwandt, das allerdings nicht so einfache Endprodukte liefert, aber doch das Quecksilber als Metall freigibt.

Methodik. Die Darstellung des Quecksilberfulminats geschah nach dem üblichen in der Literatur gut bekannten Verfahren aus Alkohol und Quecksilbernitrat. Die erhaltene Verbindung detoniert unter gewöhnlichen Bedingungen nicht, sondern verpufft beim Erwärmen bis zur kritischen Zersetzungstemperatur mit einem dumpfen Knall. In einer Entfernung von 7 bis 8 cm vom Spalt des Spektralapparates können mehrere Gramm gefahrlos zur Explosion gebracht werden, nur ist es ratsam, den Spalt mit einem Quarzfenster zu versehen, sonst wird der feine Quecksilberstaub durch den Spalt in das Kollimatorrohr hineingeschleudert. Um eine Aufnahme zu erhalten, müssen mehrere Explosionen benutzt werden. Die Spektralaufnahmen wurden mit drei Spektrographen ausgeführt. Der große Quarzspektrograph hat Linsen von 60 cm Fokuslänge für Natriumlicht, und der kleine sehr lichtstarke Spektrograph hat ein Steinsalzprisma von $60^{0}$ und Quarzlinsen von 15 cm Fokuslänge für Natriumlicht, wodurch im kleinen Apparat eine große Lichtstärke mit einer relativ großen Dispersion verbunden ist. Für das sichtbare Gebiet wurde ein Mono-

[1]) W. T. David, Philos. Mag. (6) **39**, 66, 1919. In dieser Arbeit werden die ultraroten Strahlen bei Gasexplosionen analysiert.

chromator mit konstanter Ablenkung von 90° benutzt, an dem eine photographische Kamera angebracht war.

Um das gesamte sichtbare Gebiet umfassen zu können, wurden die Platten nach dem bekannten Badeverfahren der Höchster Farbwerke sensibilisiert, nämlich mit Pinacyanol + Pinaflavol oder Dicyanin. Besonders die mit Dicyanin sensibilisierten Platten reichen sehr weit in die langen Wellen hinein.

Die Herstellung der Azide geschah folgendermaßen: Ausgegangen wurde dabei immer von Natriumazid (stickstoffwasserstoffsaures Natrium). Eine Lösung von Natriumazid wurde mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und die freigewordene Stickstoffwassersäure auf einem Bunsenbrenner in eine entsprechende Hydroxydlösung überdestilliert. So wurden die Azide des Calciums, Strontiums, Bariums und Zinks erhalten. Man nimmt gewöhnlich die Hydroxyde im kleinen Überschuß, fällt diese nacher mit Kohlensäure als unlösliche Carbonate aus, filtriert und verdampft auf dem Wasserbade.

Die letzten Spuren wurden im Trockenschrank bei 120° C entfernt, was besonders bei Calciumazid in Anwendung kam, bei dem die letzten Feuchtigkeitsspuren schwer zu entfernen waren. Nun hat Calciumazid eine relativ große Zersetzungsgeschwindigkeit, weshalb einige Vorsicht am Platze ist, denn es entstand einmal beim Trocknen von etwa 40 g Calciumazid durch Unvorsichtigkeit eine größere Explosion.

Sonst waren die trockenen Azide des Ca, Sr und Ba, wie das auch in der Literatur angegeben ist, gegen Reiben und Pulvern wenig empfindlich. Die Verpuffungsgrenztemperaturen sind von Wöhler und Martin[1]) bestimmt worden: Quecksilberfulminat 215°; Calciumazid 158°; Strontiumazid 169°; Bariumazid 152°; Zinkazid 289°.

Das Zinkazid ist in der Lösung als normales Azid vorhanden, aber beim Eindampfen bildet sich ein basisches Azid, das schon nach dem Ausscheiden aus einer wässerigen Lösung unlöslich ist. In der Literatur ist angegeben, daß dieses basische Azid, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $Zn(OH)N_3$, auch gegen Stoß und Reibung unempfindlich wäre, doch ist dies wahrscheinlich nicht der Fall, denn bei einer der vielfachen Darstellungen entstand aus ganz unerklärlichen Gründen bei leichtem Reiben einer größeren Menge des Azids eine Explosion, die dank einem glücklichen Zufall keinen größeren Schaden anrichtete. Aus demselben

[1]) L. Wöhler und F. Martin, ZS. f. angew. Chem. **30**, 33, 1917.

Grunde wurde auch nach einigen unangenehmen Detonationen das Experimentieren mit Quecksilber- und Silberazid eingestellt.

Cadmiumazid konnte auch nach der oben angegebenen Methode dargestellt werden, doch fand es keine Verwendung, weil es beim allmählichen Erwärmen zu scharf und mit einem zu kleinen Lichteffekt explodierte; beim Aufstreuen auf ein heißes Blech versprühte es funkenartig, so daß spektrographisch keine Resultate erzielt werden konnten. Andererseits gab basisches Zinkazid durch Aufstreuen auf ein heißes Blech gute Spektrogramme; das allmähliche Erwärmen konnte auch hier wegen zu heftigen Explodierens angewandt werden.

Die Calciumgruppe gab die besten Resultate, und zwar durch eine allmähliche Temperatursteigerung bis zum kritischen Zersetzungspunkt. Die Helligkeit der Lichterscheinungen nimmt vom Calciumazid zum Bariumazid stark ab.

Quecksilberfulminat. Untersuchungen über die Fulminate sind in der Literatur reichlich vertreten: Hauptsächlich stand der Aufbau der Knallsäuremolekel im Vordergrunde des Interesses. Im Jahre 1905 zeigte Wöhler[1]) durch seine sorgfältig ausgeführten Versuche, daß die Knallsäure eine einbasische Säure von der Zusammensetzung CNOH ist, so daß dem Quecksilberfulminat die Formel $(CNO)_2Hg$ zukommt. Wöhler[2]) fand, daß die Zersetzung des Quecksilberfulminats sich nach folgender Gleichung vollziehe:

$$(CNO)_2Hg = Hg + 2\,CO + N_2.$$

Nun zeigten die Spektralaufnahmen in sehr intensiver Form die bekannten Cyanbanden, so daß bei der Zersetzung wenigstens noch mit der Cyangruppe zu rechnen ist. Andererseits konnten keine Bandenspektra des CO und $N_2$ gefunden werden.

Mit weit kleinerer Intensität als die Cyanbanden treten eine Reihe von Quecksilberlinien auf, die in der Tab. 1[3]) zusammengestellt sind. Die Quecksilberlinien sind scharf, außer der Resonanzlinie 2537 Å, die stark verbreitert und umgekehrt ist.

Nun ist es aber recht merkwürdig, wie aus Tab. 1 zu ersehen ist, daß nur die Triplettserien vorhanden sind, während die Singulettserien, sowie auch die Kombinationen zwischen ihnen (ausgenommen die

[1]) L. Wöhler, Ber. **38**, 1351, 1905.

[2]) L. Wöhler, ZS. f. angew. Chem. **24**, 2089, 1911.

[3]) Die Bezeichnungen der inneren Quantenzahlen bei den Termgrößen richten sich nach Sommerfeld, sonst sind die Wellenlängen den Tabellen von Paschen-Götze entnommen.



Tabelle 1.

| Triplettserien | | | Singulett- und Kombinationsserien | | |
|---|---|---|---|---|---|
| λ in Å | Seriensymbole | Bemerkungen | λ in Å | Seriensymbole | Bemerkungen |
| 5460,74 | $2s - 2p_2$ | Alle drei Linien sind mit guter Intensität vorhanden | | | |
| 4358,34 | $2s - 2p_1$ | | | | |
| 4046,56 | $2s - 2p_0$ | | 4077,83 | $2S - 2p_1$ | Fehlt entschieden |
| 3341,48 | $3s - 2p_2$ | Sehr schwache Linie | | | |
| 2893,60 | $3s - 2p_1$ | Schwache Linie | | | |
| 2752,78 | $3s - 2p_0$ | Außerordentlich schwache Linie | | | |
| 3662,88 | $3d_1 - 2p_2$ | Bei größerer Dispersion sind alle Linien dieser Gruppe getrennt sichtbar | | | Diese Linien konnten direkt nicht beobachtet werden, denn sie liegen zu nahe an $3d_i - 2p_j$; sie müßen fehlen, weil auch $3D - 2P, \lambda = 5791$ entschieden fehlt |
| 3654,83 | $3d_2 - 2p_2$ | | 3663,28 | $3D - 2p_2$ | |
| 3650,15 | $3d_3 - 2p_2$ | | | | |
| 3131,55 | $3d_1 - 2p_1$ | | 3131,84 | $3D - 2p_1$ | |
| 3125,66 | $3d_2 - 2p_1$ | | | | |
| 2967,28 | $3d_1 - 2p_0$ | | | | |
| 3025,62 | $4d_1 - 2p_2$ | Sichtbar als eine zusammengeflossene Linie | | | Über diese Linien muß dasselbe, was schon oben bei $3D - 2p_j$ der Fall war, gesagt werden |
| 3023,47 | $4d_2 - 2p_2$ | | | | |
| 3021,50 | $4d_3 - 2p_2$ | | 3027,48 | $4D - 2p_2$ | |
| 2653,68 | $4d_1 - 2p_1$ | Eine sehr schwache Linie | 2655,13 | $4D - 2p_2$ | |
| 2652,04 | $4d_2 - 2p_1$ | | | | |
| 2534,77 | $4d_1 - 2p_0$ | Konnte nicht konstatiert werden; die Resonanzlinie liegt zu nahe | | | |
| 2805,42 | $5d_1 - 2p_2$ | Außerordentlich geringe Spur | | | |
| 2804,46 | $5d_2 - 2p_2$ | | | | |
| 2803,48 | $5d_3 - 2p_2$ | | | | |

Resonanzlinie 2537) fehlen; das hängt wohl wahrscheinlich von den Anregungsbedingungen ab.

Die Wärmetönung der Zersetzungsreaktion ist 116 kcal pro Mol, und bei der Umrechnung auf die mittlere kinetische Energie der Reaktionsprodukte entspricht sie einer momentanen Temperatur von etwa 3500°.

Das beobachtete Quecksilberspektrum könnte nun durch die intensiven Stöße entstanden sein; allerdings reicht die Reaktionsenergie nur für die

Tabelle 2.

| Verbindung | Seriensymbole | λ in Å | Bemerkungen | Bandenspektra |
|---|---|---|---|---|
| $Ca(N_3)_2$ | $2p_1 - 1S$ | 6572,78 | Das Vorhandensein dieser Linie ist fraglich, denn hier liegt eine starke Oxydbande | Im ultravioletten Teil des Spektrums konnten keine Banden entdeckt werden. Zwischen den Banden, die sich im langwelligeren Teile des sichtbaren Spektrums befinden, sind die intensiven Oxydbanden 5543 und 5517 die kurzwelligsten. Das gesamte Bandenspektrum ist vom Typus des Flammenspektrums |
| | $2P - 1S$ | 4226,73 | Resonanzlinie | |
| | $3D - 2S$ | 6717,69 | | |
| | $4d_i - 2p_j$ | 4455,80<br>4454,77 | Beide Linien wurden als eine Linie beobachtet | |
| | | 4435,67<br>4434,95 | Die Übergänge $3d_i - 2p_j$ liegen im Ultrarot | |
| | | 4425,43 | | |
| | | 4607,52 | Eine Strontiumlinie $2P - 1S$ | |
| | [$^3/_2\,a$-Triplettgruppen] $2p_i - mp'_j$ | um etwa 4300 | Von den sechs Linien dieser Gruppe sind vier sichtbar (äußerst schwach) | |

Tabelle 3.

| Verbindung | Seriensymbole | λ in Å | Bemerkungen | Bandenspektra |
|---|---|---|---|---|
| $Sr(N_3)_2$ | $2P - 1S$ | 4607,52 | Resonanzlinie | Das Bandenspektrum ist ähnlich dem Flammenspektrum eines Bunsenbrenners; auch hier treten die kurzwelligeren Banden 6059 und 6031 (analog den Ca-Banden) intensiv hervor, sonst sind im ultravioletten Teile keine Banden zu beobachten |
| | $4d_3 - 2p_2$<br>$4d_1 - 2p_1$<br>$4d_2 - 2p_1$<br>$4d_1 - 2p_0$ | 4962,45<br>4876,35<br>4872,66<br>4832,23 | Die analogen Übergänge $3d_i - 2p_j$ liegen im ultraroten Teil des Spektrums | |
| | [$^3/_2\,a$-Triplettgruppen] $2p_i - mp'_j$ | 4813,34<br>4877,82<br>4743,37<br>4723,73 | Von den sechs Linien dieser Gruppe konnten nur die vier hier angeführten beobachtet werden | |
| | | 5535,53 | Eine Bariumlinie $2P - 1S$ | |

Anregung (112 kcal) des Quecksilberatoms aus, die weitere Hebung des Elektrons könnte dann nur durch mehrfache Stöße erklärt werden.

Eine zweite schon früher[1]) diskutierte Erklärungsmöglichkeit wäre die, daß das Valenzelektron des Quecksilberatoms im Fulminat ziemlich

[1]) l. c.

Tabelle 4.

| Verbindung | Seriensymbole | λ in Å | Bemerkungen | Bandenspektra |
|---|---|---|---|---|
| $Ba(N_3)_2$ | $2P - 1S$ | 5535,53 | Resonanzlinie | Im langwelligeren Teil des sichtbaren Spektrums ist eine Reihe von Oxydbanden zu sehen |
| | [Schiefsymmetrische Triplettgr.] $3d_i - md'_j$ | etwa um 6500 | Scheint vorhanden zu sein, aber die Identifizierung ist sehr erschwert, da hier eine starke Oxydbande diese Gruppe verdeckt | |
| | | 4607,52 | Eine Strontiumlinie $2P - 1S$ | |
| Basisches Zinkazid | $2s - 2p_2$ | 4810,71 | | Über das erste Triplett der scharfen Nebenserie lagert sich eine intensive und breite Bande |
| | $2s - 2p_1$ | 4722,34 | | |
| | $2s - 2p_0$ | 4680,38 | | |
| | $3d_1 - 2p_2$<br>$3d_2 - 2p_2$<br>$3d_3 - 2p_2$ | 3346—45 | als eine Linie sichtbar | |
| | $3d_1 - 2p_1$<br>$3d_2 - 2p_1$ | 3303 | als eine Linie sichtbar | |
| | $3d_1 - 2p_0$ | 3282,42 | | |

locker gebunden sei und auf einer bestimmten Quantenbahn verharre; sobald die Kraft, die das Elektron bindet, durch irgend eine Ursache verschwindet, fällt es auf die Normalbahn zurück und emittiert dabei Strahlungsenergie in Gattungen, die den erlaubten und möglichen Quantensprüngen entsprechen.

Die Untersuchungen bringen aber augenblicklich noch keine definitive Entscheidung darüber, wie wir das Zustandekommen des Spektrums zu deuten haben.

Außer den Linien, die in Tab. 1 zusammengestellt sind, findet man noch etwa sieben Linien, von denen zwei gemessen werden konnten und die folgende Wellenlängen aufweisen: 3355 und 2852 Å; die anderen waren zu schwach, um Messungen anstellen zu können. Diese zwei gemessenen Linien konnten nicht sicher identifiziert werden; vielleicht sind es Funkenlinien des Quecksilbers, vielleicht stammen sie auch von Verunreinigungen her.

Ca-, Sr-, Ba- und Zn-Azide. Die Versuchsergebnisse sind in den Tab. 2, 3, 4 zusammengestellt. Wie man sieht, sind bei Ca-, Sr-, und Ba-Aziden außer Triplettserien auch die Singulettserien vertreten; bemerkenswert ist auch das Vorkommen von $pp'$- und $dd'$-Übergängen. Beim

Zinkazid konnten nur die ersten Glieder der beiden Nebenserien des Triplettsystems festgestellt werden.

Alle Spektralaufnahmen zeigen in großer Intensität das erste Dublett der Hauptserie des Natriums; in den Tabellen sind diese Natriumlinien fortgelassen worden.

Über das Zustandekommen der Linienemission kann auch hier ebenso wie beim Quecksilberfulminat vorläufig nichts Endgültiges ausgesagt werden, aber eine Erscheinung muß doch betont werden, nämlich, daß die Triplettserien viel leichter hervortreten als die Singulett- und Kombinationsserien.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

# Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers durch Gaszusatz.

[Eine Ergänzung der Arbeit von Stuart] [1]).

Von **G. Cario** und **J. Franck** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1926.)

Es wird die Auslöschung der Quecksilberresonanzfluoreszenz durch Zusatz von Stickstoff bei 18° und bei 750° C untersucht und festgestellt, daß sie bei hoher Temperatur unmerklich wird. Ferner wird gezeigt, daß für die auslöschende Wirkung eines Stickstoff-Wasserstoffgemisches bei Zimmertemperatur das Additionsgesetz gilt, während bei hoher Temperatur die Auslöschung des Gemisches stärker ist, als die Summe der Einzelwirkungen der Komponenten. Aus diesem Resultat wird auf das Verhalten des $2p_2$- bzw. $2p_3$-Zustandes des Quecksilbers bei Zusammenstößen geschlossen.

Die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers durch Zusatzgase ist von H. A. Stuart quantitativ bestimmt worden. Neben anderen Resultaten ergab sich, daß der Wasserstoffdruck, der eine Auslöschung der Resonanzfluoreszenz auf die Hälfte gibt, 0,2 mm ist, während der entsprechende Druck des Stickstoffs 30 mm beträgt. Bezogen auf gleiche gaskinetische Stoßzahlen wirkt also Wasserstoff etwa 100 mal stärker als Stickstoff. Über die Verwendung, die die Anregungsenergie der Quecksilberatome im $2p_2$-Zustand dabei erfährt, liegen eine Zahl von Erfahrungen vor. Zusammenstöße mit Wasserstoff erzwingen einen Übergang in den Normalzustand, wobei die Energie vor allem zur Dissoziation der Wasserstoffmoleküle verwandt wird [2]), während Zusammenstöße mit Stickstoff zum mindesten sehr oft einen Übergang vom $2p_2$-Zustand in den nah benachbarten metastabilen $2p_3$-Zustand ergeben. Das letztere Resultat ergab sich aus der Untersuchung von Donath [3]) und Loria [4]) über die Verstärkung der sensibilisierten Fluoreszenz des Thalliums bei Stickstoffzusatz und noch direkter durch Woods [5]) Untersuchung des Absorptionsspektrums von angeregtem Hg-Dampf in Gegenwart von Stickstoff. Die in der schon oben zitierten Dissertation von Meyer gewonnenen Resultate bringen darüber hinaus wesentliche Argumente dafür,

---

[1]) H. A. Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

[2]) G. Cario und J. Franck, ebenda **11**, 161, 1922, siehe auch die Versuche und nähere Diskussion hierüber in der im gleichen Heft erscheinenden Dissertation von E. Meyer.

[3]) Donath, ebenda **29**, 345, 1924.

[4]) Loria, Phys. Rev. **26**, 573, 1925.

[5]) R. W. Wood, Phil. Mag. **50**, 774, 1925.





daß durch Stickstoffzusatz praktisch nur der Übergang aus dem $2p_2$- in den $2p_3$-Zustand erzwungen wird, während ein Übergang von $2p_2$ in den Normalzustand (1 $S$) anscheinend kaum vorkommt. Der Stickstoff wirkt somit auf Quecksilberatome im $2p_2$-Zustand ganz ähnlich, wie es nach Resultaten von Pringsheim und Orthmann[1]) über sensibilisierte Fluoreszenz, Zusammenstöße mit normalen Quecksilberatomen tun.

Unter diesen Umständen entsteht die Frage, was wird aus den Hg-Atomen im metastabilen $2p_3$-Zustand, die durch den Stickstoffzusatz reichlich gebildet werden. Wir wissen ebenfalls aus den schon genannten Arbeiten über sensibilisierte Fluoreszenz, daß Hg-Atome in diesem Zustand gegen Zusammenstöße mit Stickstoff, Edelgasen und Quecksilberatomen sehr unempfindlich, dagegen sehr empfindlich sind gegen Stöße mit Metallatomen, die leichter anregbar sind, und ganz besonders gegen Wasserstoff. (Nach Meyer ist diese Empfindlichkeit von gleicher Größenordnung, wie die des $2p_2$-Zustandes.) Dorgelo[2]) hat die Lebensdauer des Quecksilbers im $2p_3$-Zustand in reinem Hg-Dampf niederen Druckes direkt gemessen und Zeiten von $^1/_{200}$ Sek. erhalten, Spuren von Wasserstoff ließen die Lebensdauer auf so kleine Beträge heruntergehen, daß sie nach Dorgelos Methode nicht mehr meßbar waren. Ferner beobachtete dieser Autor, daß in reinem Gase die Lebensdauer dieses metastabilen Zustandes des Quecksilbers (wie auch die der metastabilen Zustände des Neons) schon durch geringe Temperatursteigerung wesentlich abgekürzt wurde; sie ging etwa bei 10° Temperatursteigerung auf die Hälfte. Dieses Resultat wurde in Diskussionsbemerkungen von Joffé und von Franck so ausgelegt, daß im reinen Gase für die Beendigung der Lebensdauer des $2p_3$-Zustandes Stöße erster Art eine wesentliche Rolle spielen. Sie können im vorliegenden Falle Übergänge in den 0,2 Volt höheren $2p_2$-Zustand des Quecksilbers ergeben, von dem aus das Atom unter Ausstrahlung der Linie 2537 Å in den Normalzustand zurückkehrt. Diese Stöße erster Art werden um so häufiger stattfinden, je höher die Temperatur, d. h. die kinetische Energie der stoßenden Moleküle ist. Damit wäre ein Verständnis für die Abhängigkeit der Lebensdauer dieses metastabilen Zustandes von der Temperatur gewonnen. Wenn diese Auffassung aber zu Recht besteht, so dürfte durch ganz reinen Stickstoff die Resonanz der Linie 2537 Å überhaupt nicht ausgelöscht werden. Zum mindesten sollte das der Fall sein, wenn das Beobachtungsgefäß so groß ist, und der Druck

---

[1]) W. Orthmann und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **35**, 626, 1926.
[2]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 429, 1925.

so hoch, daß eine Abgabe der Anregungsenergie durch Diffusion der Atome an die Wand selten ist gegenüber der Zahl von Stößen erster Art. Es fragte sich daher, ob eine Wiederholung von Stuarts Messungen in extrem reinem Stickstoff geeignet wäre, die Richtigkeit der Auffassung zu beweisen. Das ist nicht der Fall, denn man kann aus der von Dorgelo bei Zimmertemperatur gemessenen Lebensdauer des $2p_3$-Zustandes von $\sim 10^{-2}$ Sek. und gaskinetischen Daten ausrechnen, daß es ein wenig aussichtsreicher Versuch ist, Stickstoff von z. B. 30 mm Druck (Stuarts Halbwertsdruck) darstellen zu wollen, der so rein ist, daß er den Bedingungen genügt. Zum Beispiel würden schon durch Wasserstoffverunreinigungen von der Größenordnung von etwa $10^{-5}$ Proz. die Zusammenstöße der Quecksilberatome im $2p_3$-Zustand mit Wasserstoff, die den Übergang zum Normalzustand hervorrufen, häufiger sein als die Stöße erster Art, die den Übergang in den $2p_2$-Zustand ergeben. Für Verunreinigungen durch Sauerstoff und Kohlenoxydgas liegt es ähnlich. Bei niedrigen Drucken dagegen spielt die Diffusion wiederum die entscheidende Rolle. In der Tat ergab auch eine Wiederholung der Stuartschen Messungen mit Stickstoff, der besonders vorsichtig hergestellt war, nur eine gute Reproduktion seiner Resultate. Anders liegt es, wenn man durch Wahl hoher Temperatur die Häufigkeit der Stöße zweiter Art wesentlich vergrößert und damit die Lebensdauer des $2p_3$-Zustandes sehr herabsetzt; dann ist es viel leichter möglich, die Bedingungen so zu wählen, daß zwischen dem Zeitpunkt der Entstehung eines Atoms im $2p_3$-Zustand (aus einem Atom im $2p_2$-Zustand durch Stoß zweiter Art eines Stickstoffmoleküls) und seiner Vernichtung (Rückkehr zum strahlungsfähigen $2p_2$-Zustand Stoß erster Art eines Stickstoffmoleküls) kein Zusammenstoß mit dem Molekül einer Verunreinigung oder auch der Wand erfolgt[1])

Wir haben daher die auslöschende Wirkung von Stickstoffzusatz auf die Resonanzfluoreszenz der Linie 2537 bei Zimmertemperatur und bei 750° C untersucht und uns dabei einer Anordnung bedient, die im Prinzip die gleiche war, wie die bei Stuart beschriebene; insbesondere wurde wiederum aus den bei Stuart angegebenen Gründen mit sekundärer Resonanz gearbeitet. Die Abänderungen in unserer Anordnung bezogen sich nur auf die Einrichtungen, die zur Durchführung der Ver-

[1]) Von spontaner Ausstrahlung der Linie $1{,}5 - 2p_3$, die prinzipiell in Betracht zu ziehen ist, können wir absehen, da nach Placinteanu, Gött. Diss., die Übergangswahrscheinlichkeit mindestens um den Faktor $10^6$ kleiner ist als der Übergang $1S - 2p_2$.

suche bei hoher Temperatur notwendig waren. Dabei mußte besonders Vorsorge getroffen werden, daß der Druck bzw. die Dichte des Quecksilbers bei der Temperatursteigerung die gleiche blieb. Es wurden jedoch auch Versuche gemacht, bei der ein höherer Quecksilberdampfdruck, als der der Zimmertemperatur entsprechende, benutzt wurde.

Die Kurven der Fig. 1 geben Beispiele von Resultaten bei Zimmertemperatur und bei 750° C. In ihnen ist die Dichte des Quecksilberdampfdruckes konstant gehalten und entspricht dem Sättigungsdrucke bei Zimmertemperatur (0,001 mm). Als Ordinate ist die photometrierte Helligkeit der Resonanzfluoreszenz aufgetragen, als Abszisse die Drucke des zugesetzten Stickstoffs bzw. die auf die Drucke bei Zimmertemperatur umgerechneten Dichten, die bei 750° C gleiche Stoßzahl ergeben. Die Photometrierung geschah durch Messung der Schwärzung photographischer

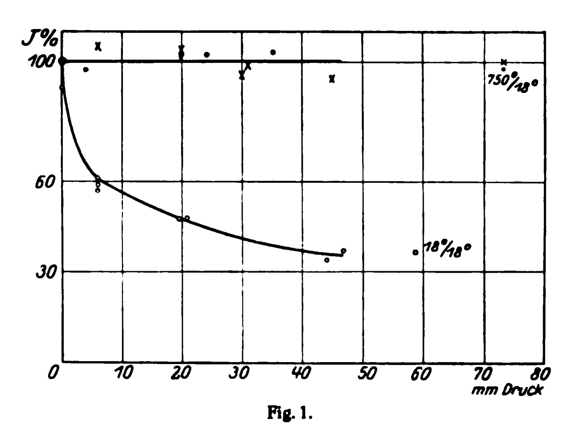



Fig. 1.

Platten durch das Licht der Linie 2537. Um frei zu werden von Störungen, die durch das vom Heizofen ausgesandte Licht verursacht werden konnten, wurde mit spektraler Zerlegung gearbeitet. Die bei solchen Photometrierungen notwendigen und üblichen Vorsichtsmaßregeln wurden befolgt. In die Kurve 1 der Figur sind zwei Reihen von Meßpunkten, die bei Zimmertemperatur aufgenommen wurden, eingetragen. Die Kurve 1 deckt sich innerhalb kleiner Meßfehler mit der Stuartschen. Ebenso sind die Resultate zweier Meßreihen in Kurve 2 eingetragen, die bei 750° C gewonnen sind. Eine größere Zahl weiterer Aufnahmen, die zum Teil sich auch bis zu höheren Drucken erstrecken, ergab das gleiche Resultat: Die auslöschende Wirkung des Stickstoffs wird bei Stickstoff des von uns angewandten Reinheitsgrades bei 750° C unmerklich. Dieses Resultat stimmt also mit der Erwartung überein.

Man könnte den Einwand machen, daß bei der hohen Temperatur der Übergang von $2p_2$ zu $2p_3$ nicht mehr stattfände, d. h. daß der $2p_2$-Zustand gegen Zusammenstöße mit Stickstoff unempfindlich geworden sei. Die Häufigkeit der Stöße zweiter Art muß ja eine Funktion der Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner sein und bei wachsender Temperatur abnehmen. Dagegen spricht aber schon, daß Donat und Loria bei eben diesen Temperaturen eine Verstärkung der sensibilisierten Fluoreszenz durch Stickstoffzusatz gefunden haben, die sich eben durch das Auftreten des $2p_3$-Zustandes erklärt. Wir fügen diesem Beweis einen weiteren experimentellen hinzu, indem wir die Auslöschung der Hg-Resonanzfluoreszenz durch Gasgemische von Stickstoff und Wasserstoff bei hoher Temperatur prüften. Nach Stuart gilt für ein Gemisch von $O_2$ und $N_2$ als auslöschende Gase bei Zimmertemperatur angenähert das Additionsgesetz; d. h. man kann den Halbwertsdruck des Gasgemisches mit genügender Annäherung aus dem Halbwertsdruck der Einzelkomponenten berechnen. Das gleiche gilt auch innerhalb der Beobachtungsfehler für die auslöschende Wirkung eines Gemisches von Stickstoff und Wasserstoff bei Zimmertemperatur auf die Quecksilberresonanzfluoreszenz. Wir überzeugten uns hiervon, indem wir die Kurve für die auslöschende Wirkung des Stickstoffs mit derjenigen verglichen, die man erhält, wenn man dem Stickstoff konstante Zusatzdrucke von Wasserstoff beimischt. Die Auslöschung durch den Wasserstoff stimmte mit der von Stuart innerhalb der Beobachtungsfehler überein, und das Additionsgesetz war für Mischungen mit Stickstoff bei Zimmertemperatur erfüllt.

Ferner mag bemerkt werden, daß die Auslöschung der Fluoreszenz durch reinen Wasserstoff bei 750° C dieselbe blieb, wie bei Zimmertemperatur.

Nach den obigen Ausführungen ist die Gültigkeit des Additionsgesetzes verständlich, denn wenn alle Hg-Atome, die durch Einwirkung des Stickstoffs aus dem $2p_2$-Zustand in den $2p_3$-Zustand überführt werden, (durch Verunreinigungen und Diffusion an die Wand) auch ohne Wasserstoffzusatz von der Rückkehr zum $2p_2$-Zustand und somit für die Ausstrahlung verloren sind, so kommen für Stöße zweiter Art des zugesetzten Wasserstoffs nur die Atome im $2p_2$-Zustand in Frage, die während ihrer Verweilszeit von diesen Wasserstoffmolekülen getroffen werden.

Bei 750° C aber sind ohne Wasserstoffzusatz die durch Stickstoff in den metastabilen Zustand überführten Atome für die Strahlung nicht verloren. Setzen wir unter diesen Bedingungen Wasserstoff zu, so wirkt er zweifach auslöschend. Erstens erfaßt er die Atome im $2p_2$-Zustand,

die er während der Lebensdauer dieses Zustandes trifft (das ist seine normale auslöschende Wirkung), und zweitens erfaßt er Atome im $2p_3$-Zustand, die ohne diese Hinzumischung wieder in den $2p_2$-Zustand überführt worden wären. Folglich muß Wasserstoff in Gegenwart von Stickstoff bei 750° C stärker auslöschen, als Wasserstoff allein. Da Stickstoff allein bei 750° C nicht auslöscht, so gilt unter diesen Bedingungen das Additionsgesetz nicht mehr. Die Kurven der Fig. 2 geben ein Beispiel dieses Einflusses. Kurve 1 zeigt die auslöschende Wirkung des Wasserstoffs bei 750° C und Kurve 2 zeigt die stärkere Auslöschung, wenn dem Wasserstoff ein 40facher Überschuß von Stickstoff beigemischt ist. Wie leicht zu übersehen (und bei entsprechenden Beobachtungen über $H_2$-Dissoziation von Meyer näher ausgeführt wird), ist die prozentische Verstärkung der auslöschenden Wirkung des Wasserstoffs bei kleinen Wasserstoffdrucken am größten. Das Resultat ist also, daß bei hohen Temperaturen durch Stickstoff der Übergang vom $2p_2$-Zustand des Quecksilbers zum $2p_3$-Zustand und die Umkehrung dieses Prozesses häufig vorkommt. Die Lebensdauer des $2p_3$-Zustandes wird in diesem Falle, wenn der Stickstoff wenig verunreinigt ist, praktisch nur durch Stöße erster Art begrenzt. Für Zusammenstöße metastabiler Hg-Atome mit Edelgasen und normalen Quecksilberatomen muß die gleiche Gesetzmäßigkeit bestehen.

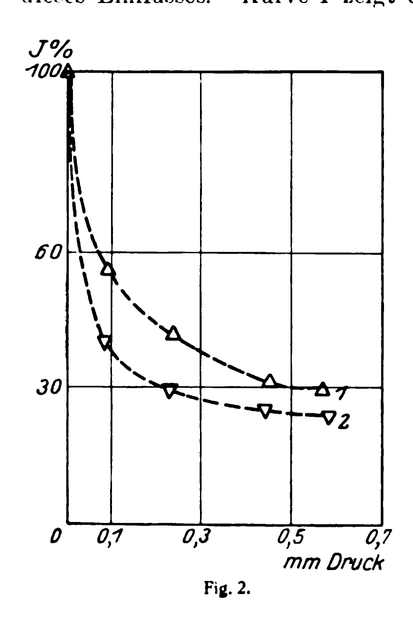


Fig. 2.

Göttingen, II. Phys. Inst., Mai 1925.

# Der Polarisationsgrad der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf bei Anregung mit der $D_2$-Linie.

Von **Goverdhan Lal Datta** [1]).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1926.)

1. Die Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf wurde mit der $D_2$-Linie angeregt und der Polarisationsgrad gemessen. Er betrug 33 Proz. bei einem Druck von etwa $10^{-6}$ mm Quecksilber. 2. Die Differenz zwischen den beobachteten Resultaten und Heisenbergs Theorie wird auf die gegenseitige Störung von benachbarten Atomen zurückgeführt. Berechnet man mit dieser Annahme den Wirkungsradius, so findet man eine Größenordnung von $10^{-4}$ cm. 3. Der Einfluß des magnetischen Feldes parallel zur Richtung des elektrischen Vektors wird untersucht. Im Magnetfelde ergab sich der Polarisationsgrad zu 56 Proz. Dabei zeigt sich, daß der Wirkungsradius im Magnetfelde abnimmt. 4. Der Effekt von Kaliumdampf auf die Polarisation der Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf wurde untersucht. Er verursacht ungefähr die gleiche Depolarisation wie Natriumdampf. Argon bei $1/_2$ mm Druck zeigt keinen merklichen Einfluß.

1. Einleitung. Daß die Resonanzfluoreszenz hochverdünnter Metalldämpfe bei Anregung mit polarisiertem Licht polarisiert ist, entdeckte zuerst Strutt [2]) im Jahre 1922 bei Quecksilber. Später zeigten Wood und Ellet [3]), daß die Resonanzfluoreszenz von Natriumdampf ebenfalls polarisiert ist. Sie entdeckten ferner, daß ein schwaches Magnetfeld einen starken Einfluß auf den Polarisationsgrad ausübt und daß dieser Einfluß nicht nur von der Stärke des Magnetfeldes abhängt, sondern auch von der Richtung seiner Kraftlinien in bezug auf die Beobachtungsrichtung und auf die des elektrischen Vektors des eingestrahlten Lichtes. Diese Beobachtungen sind zuerst von Hanle [4]) als ein besonderer Fall eines Zeemaneffektes gedeutet worden, in dem die magnetische Aufspaltung klein ist gegenüber der Breite der Spektrallinien und die beobachtete Polarisation die resultierende Polarisation ist, welche aus der Superposition der Linear- und Zirkularkomponenten entsteht. Später wurde diese Anschauung quantitativ von Joos [5]), Pringsheim und Gaviola [6]), Breit [7]) und anderen entwickelt.

---

[1]) Göttinger Dissertation.
[2]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 190, 1922.
[3]) Wood und Ellet, ebenda **103**, 396, 1923; Phys. Rev. **24**, 243, 1924.
[4]) W. Hanle, Naturwissensch. **11**, 690, 1923.
[5]) G. Joos, Phys. ZS. **25**, 130, 1924.
[6]) Pringsheim und Gaviola, ZS. f. Phys. **25**, 690, 1924.
[7]) G. Breit, Phil. Mag. **47**, 832, 1924.

Zur Deutung der Stärke des Polarisationsgrades, den man mit linear polarisiertem Licht erhält, versuchte man mit der Annahme auszukommen, daß die Richtungsquantelung auch noch beim Übergang zur Feldstärke 0 bestehen bleibt, daß jedoch die Richtung der ausgezeichneten Achse in den Atomen ungleichmäßig verteilt sei, je nach den zufällig vorhandenen äußeren Störungen. Nimmt man an, daß alle möglichen Richtungen gleich oft vorkommen, da das vorhandene Feld durch die Anwesenheit der Atome selbst entsteht und dieses unregelmäßig mit der Zeit wechselt, so berechnet sich für Quecksilber ein Polarisationsgrad von 27 Proz., für die Natrium-$D_1$-Linie 0 Proz. und für die Na-$D_2$-Linie 14 Proz. Demgegenüber ergeben die experimentellen Resultate für Quecksilber den Polarisationsgrad von annähernd 100 Proz., während für die beiden $D$-Linien noch keine Einzelbestimmungen vorliegen. Bohr[1]) klärte die Sachlage, indem er darauf hinwies, daß die Annahme einer Richtungsquantelung nur dann einen Sinn habe, wenn die durch das Magnetfeld neu hinzukommende Periode gegenüber der Lebensdauer des angeregten Zustandes klein ist. Wenn die Periode sehr lang ist, wie es bei kleinen Feldern der Fall ist, tritt die Richtungsquantelung nicht ein, d. h. wir haben es hier mit einem Übergang zu einem entarteten System zu tun. Daß dies wirklich der Fall ist, wurde experimentell festgelegt durch Hanle und Wood und Ellet, die eine Drehung der Polarisationsebene im schwachen Magnetfeld nachwiesen, was nur verständlich ist, wenn man unter diesen Bedingungen nicht mehr streng zu unterscheiden hat zwischen Atomen, die $\pi$- bzw. $\sigma$-Komponenten emittieren. Daher ist die obige Berechnung des Polarisationsgrades zu verwerfen. Die Schwierigkeit der Berechnung des Polarisationsgrades für ein entartetes System umging Heisenberg[2]), indem er die Berechnung für ein nicht entartetes System, also bei Bestehen eines äußeren Magnetfeldes unter solchen Bedingungen ausführte, unter denen in der klassischen Theorie das Anbringen des Magnetfeldes für die Polarisation keine Rolle spielt. Das ist der Fall, wenn wir ein Magnetfeld so anlegen, daß seine Richtung parallel zu den Schwingungen des klassischen Oszillators liegt, der uns ein strahlendes Atom symbolisiert. In diesem Falle ist der Polarisationsgrad derselbe mit und ohne Magnetfeld. Da Quecksilberatome, wie aus dem Aufspaltungsschema der Fig. 1 folgt, eine Triplettaufspaltung zeigen, also in dieser Hinsicht einem klassischen Oszillator entsprechen, so sollten

---

[1]) Bohr, Naturwissensch. **12**, 1115, 1924.
[2]) Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 612—626, 1925.

bei Anregung mit Licht, dessen elektrischer Vektor parallel dem Magnetfeld liegt (Fig. 1), nur die $\pi$-Komponenten angeregt und auch als Fluoreszenzlicht allein reemittiert werden, d. h. man erwartet den Polarisationsgrad 100 Proz., was gut mit dem experimentellen Resultat übereinstimmt.

Wenn, wie Heisenberg annimmt, auch für den anomalen Zeemaneffekt der Polarisationsgrad dann nicht beeinflußt wird, wenn er beim klassischen Resonator nicht beeinflußt wird, so können wir nach dem obigen Prinzip auch für die $D$-Linienfluoreszenz den Polarisationsgrad im Felde 0 bei Anregung mit linear polarisiertem Licht berechnen. Wie es aus Fig. 2 ersichtlich ist, ergibt Anregung mit der linear polarisierten $D_1$-Linie || zu den Kraftlinien die Absorption der $\pi$-Komponenten und damit den Übergang in das $b$- und $c$-Niveau. Bei der Rückkehr zum aufgespaltenen Normalzustand werden aber von diesen Niveaus aus sowohl $\pi$- wie $\sigma$-Komponenten mit gleicher Intensität emittiert. Deshalb

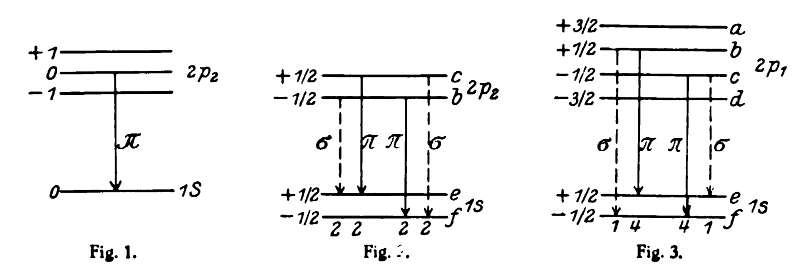


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

muß sich für das Feld 0 die Fluoreszenzausstrahlung als unpolarisiert erweisen. Dies stimmt insofern mit den experimentellen Resultaten von Pringsheim und Gaviola[1]) überein, als sie zum mindesten bei Anwendung eines äußeren Magnetfeldes zeigen konnten, daß $D_1$ unpolarisiert sei.

Bei der $D_2$-Linie gehen die Atome, wie aus Fig. 3 hervorgeht, durch Absorption der $\pi$-Komponenten im Magnetfeld in das $b$- und $c$-Niveau über. Von hier aus kehren sie auf vier Wegen zum aufgespaltenen Normalzustand zurück und strahlen dabei wiederum $\pi$- und $\sigma$-Komponenten aus. Da man die verschiedenen Intensitäten der Übergänge bei Vorhandensein des äußeren Feldes kennt, so läßt sich der Gesamtpolarisationsgrad für diesen Fall berechnen. Er ergibt sich zu $\frac{4-1}{4+1} = 60$ Proz.

[1]) Pringsheim und Gaviola, ZS. f. Phys. 25, 367, 1924.

Also nehmen wir auch diesen Polarisationsgrad für das Feld 0, wo keine Aufspaltung vorliegt, an.

Unter Polarisationsgrad verstehen wir dabei das Verhältnis $\frac{x^2 - y^2}{x^2 + y^2}$, wobei $x$ die Amplitude der Ausstrahlung in paralleler Richtung zum elektrischen Vektor der Einstrahlung und $y$ in senkrechter Richtung dazu ist. Zum Vergleich mit der Erfahrung kann man bisher nur die Resultate heranziehen, die bei gleichzeitiger Anregung mit dem Lichte beider $D$-Linien gewonnen sind. Ellet[1]) findet in seiner letzten Arbeit unter diesen Bedingungen einen Polarisationsgrad von 16 Proz. Nehmen wir an, daß im Fluoreszenzlichte wie im anregenden Lichte $D_2$ zweimal so hell ist wie $D_1$, so würde sich für $D_2$ allein ein Polarisationsgrad von nur 24 Proz. errechnen. Selbst wenn diese Abschätzung ungenau ist, so kann der Fehler nicht so groß sein, daß man dieses Resultat mit dem erwarteten Werte von 60 Proz. in Übereinstimmung bringen könnte. Somit finden wir, daß nach dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial die Theorie von Heisenberg die experimentellen Resultate bei Quecksilberdampf gut wiedergibt, daß aber andererseits die Resultate der Natriumfluoreszenz ihr widersprechen. Die Heisenbergsche Theorie ist neuerdings durch eine Arbeit von Vleck[2]) etwas ergänzt worden. Im allgemeinen ergaben sich hier dieselben Resultate wie bei Heisenberg. Für die Berechnung des Polarisationsgrades $P$ verwendet er bei einer Beobachtungsrichtung, die normal zu der des Magnetfeldes steht, folgende Formel:

$$P = \frac{9 \cos^2 \Theta - 3}{7 + 4q + 3 \cos^2 \Theta},$$

wobei $\Theta$ der Winkel zwischen dem elektrischen Vektor der Einstrahlung und der Richtung des Magnetfeldes, $q$ das Verhältnis der Intensitäten von $D_1$ und $D_2$ ist. Wenn $D_1$ in der Einstrahlung ganz fehlt, wird $q = 0$ und ferner, wenn $H$ parallel zum elektrischen Vektor ist, so ist $\Theta$ auch Null, d. h. $\cos \Theta = 1$. Wenn wir diese Werte einsetzen, bekommen wir $P = \frac{9-3}{7+3} = 60$ Proz. Weiter, wenn $D_1$ vorhanden ist und wir annehmen, daß $D_2$ zweimal so stark ist wie $D_1$, erhalten wir $P = \frac{9-3}{7+2+3} = 50$ Proz., d. h. wenn das Magnetfeld parallel ist zum elektrischen Vektor der Einstrahlung, die beide Linien $D_1$ und $D_2$

[1]) Ellet, Journ. Opt. Soc. **10**, 590, 1925.

[2]) Vleck, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 612, 1925.



enthält, so muß der Polarisationsgrad 50 Proz. sein. Das sind dieselben Zahlen wie bei Heisenberg.

Die vorliegende Untersuchung wurde unternommen, um näheren Aufschluß über die erwähnte Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu erhalten. Es wurde anfangs angenommen, daß vielleicht das schwache äußere Magnetfeld oder eine Verunreinigung durch $H_2$- oder Hg-Dampf die Ursache der mangelnden Übereinstimmung seien. Um die Verunreinigungen zu verhindern, wurde daher Na zuerst mit zwei Hg-Fallen im Hochvakuum unter besonderen Vorsichtsmaßregeln destilliert. Da nach Versuchen von Hughes und Poindexter[1] Natrium den Quecksilberdampf stark bindet, war die erste Hg-Falle ein U-Rohr, auf dessen inneren Wänden Na niedergeschlagen war, die zweite eine gewöhnliche, mit fester Kohlensäure gekühlte Gasfalle. Um ganz sicher zu sein, daß kein $H_2$ im Na zurückblieb, wurde das Metall durch Verdampfung in das Ansatzrohr des Resonanzgefäßes unter ständigem Pumpen eingeführt, wobei das Metall sich an der Wand des Rohres niederschlagen mußte. Durch diese Methode wurde verhindert, daß nicht genügend entgastes Metall in das Rohr eintrat. Um noch sicherer zu gehen, wurde das Natrium durch Elektrolyse[2]) in einem zweiten Resonanzgefäß eingeführt und mit diesem Rohr ein Kontrollversuch durchgeführt.

Um das Magnetfeld der Erde zu kompensieren, wurde eine Spule von 1 m Durchmesser, die mit vielen Windungen Kupferdraht umwickelt war, benutzt. Die benutzten Halter, Stative und optischen Schienen waren alle aus Messing gefertigt. Die geplante Anwendung zweier konzentrischer Hohlkugeln von Eisen, in die das Resonanzgefäß gebracht werden sollte, um noch geringe Spuren des äußeren Magnetfeldes abzuschirmen, erwies sich als unnötig, da durch das Resultat der Untersuchung es sich ergab, daß keine Störung durch äußere Felder für die Nichtübereinstimmung verantwortlich war.

Bevor wir auf die Einzelheiten der Untersuchung eingehen, wollen wir einige Worte über die benutzte Lichtquelle und die Anordnung der Apparate sagen.

a) Die Lichtquelle war eine Ladenburgsche Lampe aus Quarz. Sie bestand aus zwei breiten Zylindern, jeder etwa $2^1/_2$ cm im Durchmesser und 3 cm lang, die verbunden waren durch eine Kapillare von

[1]) Siehe Nature **115**, 979, 1925.

[2]) Über die experimentellen Einzelheiten dieser Methode siehe Burt, Journ. Opt. Soc. **11**, 87, 1925.

2 cm Länge und etwa 2 mm Durchmesser. Der untere Zylinder war verbunden mit einem Seitenrohr, in dem sich Natrium befand. An diesem Seitenrohr war eine Verengung angebracht, um das Natrium zu hindern, in festem Zustand in den Zylinder einzutreten. Das Seitenrohr wurde während des Betriebes der Lampe mit einem elektrischen Ofen erhitzt, um Na-Dampf zum Lampenrohr zuzuführen. Außerdem befand sich im Lampenrohr Argon von einem Druck von 10 bis 15 mm. Als Stromquelle diente Wechselstrom, der durch einen Transformator auf eine Spannung von 4000 Volt transformiert wurde. Zwei Glasrohre mit Aluminiumelektroden waren mit Siegellack an beide Enden angekittet. Die Kittstellen waren mit Quecksilber umgeben, um sie kühl und dicht zu halten.

b) Die Anordnung des Apparates ist aus Fig. 4 ersichtlich. Das Licht von der Quelle $S$ wurde, nachdem es durch eine verstellbare Blende hindurchgegangen war, durch den Kondensator $L_1$ parallel gemacht und durch den Nicol $N_1$, dessen kürzere Diagonale horizontal war, polarisiert. Dieses polarisierte Licht fiel auf einen Woodschen Quarzkristall $Q$, der senkrecht zur optischen Achse geschnitten war. Der Kristall war so eingestellt, daß seine Fläche, die $N_1$ gegenüberlag, mit der Horizontalen einen Winkel von 45° bildete. Beim Durchgehen durch den Kristall wurde das Na-Licht zerlegt in zwei Komponenten $D_1$ und $D_2$ [1]), die im rechten Winkel zueinander linear polarisiert waren, eine in der horizontalen, die andere in der vertikalen Ebene. Vermittelst des Nicols $N_2$, dessen kürzere Diagonale vertikal war, konnte die Komponente, die in der Horizontalebene schwang, ausgeschaltet werden. Dies gibt, wie Wood gezeigt hat, ein Mittel, entweder die $D_2$-Linie oder die $D_1$-Linie zu erhalten, ohne viel von der Intensität zu verlieren, wie dies bei der gewöhnlichen Spektralzerlegung der Fall ist. Der Kristall brauchte nur um wenige Grade gedreht zu werden, um $D_2$ statt $D_1$ und $D_1$ statt $D_2$ zu ergeben. Das durchfallende Licht wurde durch den Kondensator $L_2$

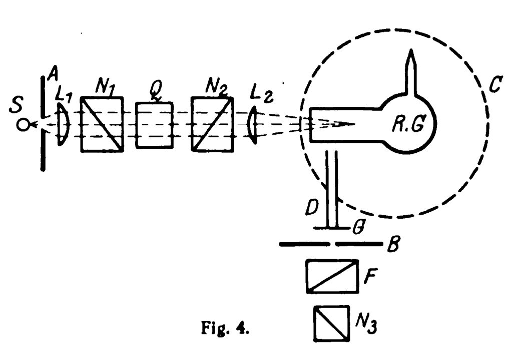


Fig. 4.

[1]) Über Einzelheiten siehe die Arbeit von Wood, Phil. Mag. **27**, 524, 1914.

auf das Resonanzgefäß $RG$ konzentriert. Das Fluoreszenzlicht wurde durch das Messingrohr $D$ beobachtet, das dazu diente, die Störung durch Streulicht zu vermeiden. Bei einer Polarisation von weniger als 20 Proz. wurde eine Savartsche Platte mit Glasplattensatz zum Kompensieren der Polarisation, d. h. zur Messung des Polarisationsgrades benutzt. Bei einer Polarisation von mehr als 20 Proz. wurde das Doppelsichtprisma $F$ mit einem Spalt $B$ davor verwendet. Der Polarisationsgrad wurde abgelesen vermittelst des Nicols $N_3$. Das Resonanzgefäß wurde erhitzt durch einen elektrischen Ofen $C$. Vor jeder Beobachtung wurde der Strom ausgeschaltet, um das durch den Strom im Ofen hervorgerufene magnetische Feld zu vermeiden.

2. Anregung mit der $D_2$-Linie. Wenn die beiden Linien $D_1$ und $D_2$ zusammen gebraucht wurden und der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes sich in der Vertikalebene || zu $OZ$ (Fig. 5) befand, betrug der Polarisationsgrad, bei Beobachtung in der Richtung parallel zu $OY$ 16 Proz. bei 130° C, das ist genau derselbe Prozentsatz, den Ellet beobachtet hatte[1]). Wenn nur die $D_2$-Linie benutzt wurde, um die Fluoreszenz anzuregen, betrug der Polarisationsgrad 24 Proz. bei einer Temperatur von 150° C. Bei Verminderung der Temperatur nahm der Polarisationsgrad ständig zu, wie die folgende Tabelle und die Kurve der Fig. 6 zeigt, in der die Abhängigkeit des Polarisationsgrades vom Dampfdruck des Natriums aufgetragen ist.

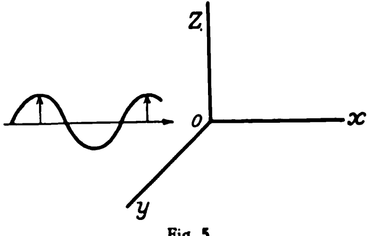


Fig. 5.

| Temperatur °C | Polarisation Proz. | Druck[2]) mm von Hg |
|---|---|---|
| 150 | 24 | $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ |
| 140 | 26 | $2{,}2 \cdot 10^{-6}$ |
| 135 | 27,5 | $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ |
| 125 | 31 | $8 \cdot 10^{-7}$ |
| 115 | 33 | $3 \cdot 10^{-7}$ |

Man sieht, daß alle Meßpunkte auf einer glatten Kurve liegen Auf der Seite des höheren Druckes (und darum der höheren Temperatur) scheint sie sich asymptotisch einem Grenzwert zu nähern, auf der Seite

1) Ellet, Journ. Opt. Soc. **10**, 590, 1925.
2) Drucke berechnet nach Ladenburg und Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 158, 1921.

des niederen Druckes steigt sie schnell an. Es ist schwierig, mit Gewißheit zu sagen, ob auf der Seite des niedrigen Druckes die Kurve (Fig. 6) bei 60 Proz. oder an irgend einem anderen Punkte die Achse treffen würde, da experimentelle Schwierigkeiten genauere Beobachtungen bei sehr niedrigem Druck verhindern. Die Fluoreszenz wird hier zu schwach, besonders, da wegen der beiden Nicols, der Linsen usw. das einfallende Licht nicht sehr intensiv ist, wenn man mit dem Licht der $D_2$-Linie allein arbeitet. Das Überraschende bei dem Verlauf der Kurve ist der durch sie angezeigte depolarisierende Einfluß selbst äußerst niedriger Gasdrucke des Natriums. Außer Natriumdampf können noch

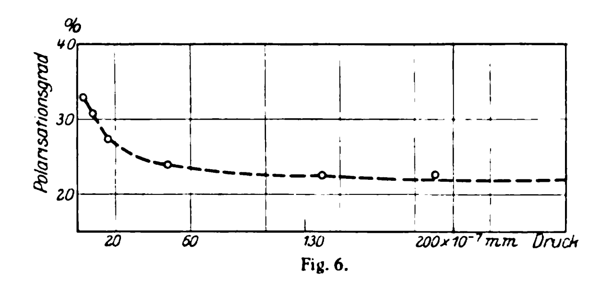


Fig. 6.

an sich geringe Mengen fremder Gase vorhanden sein, deren Druck sehr wohl größer sein mag, als der des Natriumdampfes. Diese Gase können aber nicht für die Depolarisation eine wesentliche Rolle spielen, da ihr Druck von der relativ geringen Temperaturänderung im Bereich der Kurve nicht so stark und so systematisch abhängen kann. Ferner ist ein solcher Restgasdruck natürlich von Rohr zu Rohr verschieden, während die Kurven in den verschiedenen Resonanzgefäßen bei verschiedener Herstellungsart immer die gleichen waren. Auch zeigen weiter unten zu besprechende Versuche, daß nur der Druck des Natriumdampfes selbst in diesem Falle zu berücksichtigen ist. Dann aber folgt aus dem schnellen Ansteigen des Polarisationsgrades auf der Seite des niederen Druckes, daß noch bei etwa $10^{-7}$ mm die Wirkung der benachbarten Atome aufeinander — was die Orientierung der Atomachse in bezug auf die Richtung des elektrischen Vektors des einfallenden Strahles betrifft — sehr deutlich in Erscheinung tritt. Man kann in der Art, wie das für die auslöschende Wirkung von Zusammenstößen auf die Fluoreszenz vielfach geschehen ist, aus dem Druck, bei dem die Polarisation auf die Hälfte gesunken ist, den Wirkungsbereich der Atome, über den hin eine depolarisierende Wirkung erfolgte, ausrechnen. Dabei wollen wir als Maximalwert der Polarisation den theoretischen Wert von 60 Proz.

zugrunde legen. Der Druck, bei dem der Polarisationsgrad 30 Proz. beträgt, ist $10^{-6}$ mm Hg. Die Zahl der Atome im Kubikzentimeter ist dann $N = 2{,}6 \,.\, 10^{10}$. Wenn durch Störungen benachbarter Atome die Polarisation auf die Hälfte gesunken ist, so muß die mittlere Zeit zwischen zwei depolarisierenden Einwirkungen (kurz Stöße genannt) von derselben Größenordnung sein, wie die Lebensdauer des angeregten Atoms. Die Lebensdauer des Anregungszustandes beträgt $1{,}3 \,.\, 10^{-8}$ sec. Setzen wir diesen Wert für $\tau'$ in die gaskinetische Gleichung

$$\tau' = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi N \sigma^2 c}$$

ein, worin $N$ die Zahl der Atome in einem Kubikzentimeter, $\sigma$ der Wirkungsdurchmesser und $c$ die mittlere Geschwindigkeit bedeuten, so erhalten wir den Wert $\sigma$ von der Größenordnung $10^{-4}$ cm. Das ist ein erstaunlich hoher Wert, denn er bedeutet, daß ein angeregtes Na-Atom, wenn es sich in einer Entfernung von $10^{-4}$ cm von einem anderen Na-Atom befindet, einen Stoß in unserem Sinne des Wortes erfährt, oder mit anderen Worten, daß der hier in Frage kommende Wirkungsradius 10000 mal größer ist als derjenige, den die kinetische Gastheorie angibt. Auf die theoretische Diskussion dieses Resultates gehen wir weiter unten ein, nachdem weitere experimentelle Beobachtungen und Folgerungen, die unser Problem betreffen, besprochen sind.

Vor allem erklärt die unerwartet große Empfindlichkeit der Polarisation gegen die Wirkungen der Atome aufeinander, daß es nicht möglich gewesen ist, experimentell den theoretischen Wert 60 Proz. der Polarisation von Natriumdampf zu erhalten. Dieser Wert ließe sich nur erreichen, wenn der Druck extrem niedrig gewählt wird, was sich nach den obigen Ausführungen nicht durchführen ließ. Man kann aber auch mit diesen Drucken die Aussage der Theorie prüfen, wenn man durch Anbringung äußerer Felder die Einstellung der ausgezeichneten Achse der Atome gegen Störungen unempfindlicher macht. Verwenden wir ein magnetisches Feld, dessen Kraftlinien mit dem Vektor des anregenden Lichtes zusammenfallen, so kann man aus der Feldstärke und der Termaufspaltung berechnen, welcher Energieaustausch in jedem Falle zwischen den störenden und dem gestörten Atom stattfinden muß, um Depolarisation zu erhalten, denn diese kann nur auftreten, wenn ein Quantenübergang in die benachbarten Terme erfolgt. Je größer das Magnetfeld und die Termaufspaltung ist, um so größer muß der Betrag an Energie sein, der aufgewandt werden muß, um eine Störung zu verursachen. Man

wird daher erwarten, daß, je höher die Feldstärke ist, desto höher der Druck sein kann, der noch praktisch keine Störung gibt.

3. Anregung mit der $D_2$-Linie im Magnetfeld parallel zum elektrischen Vektor der Einstrahlung. Um diesen Punkt zu prüfen, wurden Magnetfelder von verschiedenen Stärken, 80, 150 und 250 Gauß, benutzt. Wie vorher, wurden Kurven aufgenommen, die den Polarisationsgrad bei verschiedenem Druck zeigen. Bei 150 Gauß betrug der Grad der beobachteten Polarisation 56 Proz. bei einer Temperatur von 135° C (entsprechend einem Druck von $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ mm Hg, siehe Fig. 7). Dies beweist die Richtigkeit der vorangestellten Behauptung. Mit einem Feld von 250 Gauß bei einer Temperatur von sogar 150° C (d. h. entsprechend dem Druck von $4{,}8 \cdot 10^{-6}$ mm Hg) betrug die beobachtete Polarisation ebenfalls 56 Proz. Daß wir nicht genau 60 Proz.

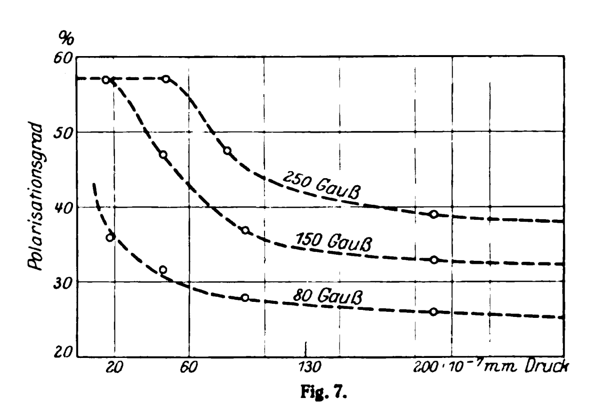



Fig. 7.

der Polarisation erhalten, liegt an den experimentellen Fehlern; erstens ist die Ablesung nicht genau genug, da ein Unterschied von 1° bei der Einstellung des Nicols einen Unterschied von 4 Proz. bei der Polarisation ausmacht, und zweitens ist die vollständige Beseitigung von Störungen sehr schwierig (Streulicht, geringe Spuren von $D_1$-Licht im anregenden Bündel). Wenn wir diese Punkte in Betracht ziehen, sehen wir, daß die Polarisation innerhalb der Beobachtungsfehler 60 Proz. beträgt.

Überdies zeigen die Kurven, daß mit der Zunahme der Stärke des Magnetfeldes die Depolarisation bei ein und demselben Druck mehr und mehr abnimmt, wie es nach obigem zu erwarten ist. Ferner neigen alle Kurven dazu, sich einem asymptotischen Werte von 14 Proz. zu nähern. Daß diese Kurven zu einem Grenzwert führen, beweist, daß ein gewisses Gleichgewicht in der Verteilung der Atome in den verschiedenen Niveaus

unter dem Einfluß des einfallenden polarisierten Lichtes und den gegenseitigen Störungen eintritt. Ohne diesen Einfluß müßte die Polarisation sich dem Grenzwert Null nähern. Es ist bemerkenswert, daß der experimentell gefundene Wert von derselben Größenordnung ist, wie der, den wir im Falle eines vollständig anisotropen Oszillators nach der klassischen Theorie erwarten müssen.

Wir können nun wie oben aus den erhaltenen Kurven den Wirkungsradius ($\sigma$) für die verschiedenen Magnetfelder ausrechnen. Eine Eintragung dieser Werte in ein Koordinatensystem mit dem Wirkungsdurchmesser als Abszisse und dem Magnetfeld als Ordinate ergibt eine Kurve, die in Fig. 8 dargestellt ist. Sie zeigt, daß in sehr starken Feldern der Wirkungsradius bis zu der Größenordnung sinken kann, der sich aus der kinetischen Gastheorie ergibt, daß aber, nachdem der Wirkungsradius die Ordnung $10^{-6}$ cm erreicht, was bei einem Feld von 250 Gauß der Fall ist, eine weitere Verstärkung des Magnetfeldes nur eine sehr langsame Abnahme des Wirkungsradius hervorruft.

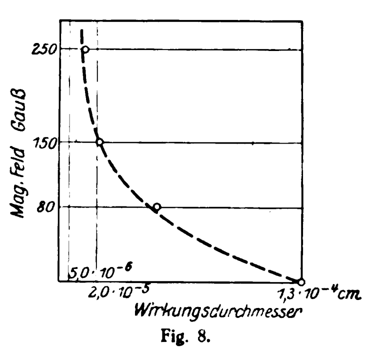


Fig. 8.

Einen ähnlichen Verlauf wie die Kurve der Fig. 8 erhalten wir, wenn wir uns eine Kurve auftragen, in der der Wirkungsquerschnitt als Funktion der bei der Störung übertragenen Energie wiedergegeben wird. Letztere läßt sich für jede Feldstärke aus dem bekannten Aufspaltungsbilde berechnen, wenn wir daran festhalten, daß Depolarisation hier immer mit einem Quantenübergang in den benachbarten magnetischen Termzustand verbunden ist. Man muß sich aber dabei auf solche Feldstärken beschränken, bei denen die Aufspaltung kleiner ist als die Spektralbreite der anregenden $D_2$-Linie, da nur in diesem Falle die Terme $b$ und $c$ angeregt werden. Bei $150^0$ C ist die Breite der $D_2$-Linie von der Ordnung $3 \cdot 10^{-2}$ Å.-E., wohingegen die mittlere magnetische Aufspaltung zweier äußerer Komponenten der $D_2$-Linie ($^4/_3$ der Normalaufspaltung) in einem Magnetfeld von 100 Gauß gegeben ist durch $2.2 \cdot 10^{-3}$ Å.-E. Für Feldstärken bis zu 250 Gauß ist also die Vorbedingung erfüllt.

Die so erhaltene Kurve zeigt, daß der Wirkungsradius mit der zu übertragenden Energie anfangs schnell, später langsam abnimmt.

Diesen letzteren Versuchen sehr ähnliche Beobachtungen hat kürzlich Schütz[1]) für die Polarisation der Quecksilberresonanzstrahlung ausgeführt. Da er bei sehr viel größeren Feldstärken arbeitete und ferner, wie weiter unten ausgeführt wird, Quecksilberatome unempfindlicher gegen Störungen sein müssen als Natriumdampf, so erhielt er als Wirkungsradius für depolarisierende Stöße einen Wert von $\sigma = 10^{-7}$ cm, der nur etwa zehnmal größer ist als der gaskinetische. Die von ihm beobachtete, anscheinend schwache Abhängigkeit seines Wirkungsquerschnittes von der Feldstärke legt die Annahme nahe, daß die Kurvenform im Quecksilberdampf ähnlich sein wird, wie im Natriumdampf. Zu bedenken ist aber auch (siehe J. Franck, Naturwissenschaften, März 1926), daß die Resonanzlinie 2536,7 des Quecksilbers nach Wood[2]) aus fünf Linien besteht, deren mittlerer Abstand von der Größenordnung der von Schütz verwandten magnetischen Aufspaltung war. Da hierdurch Komplikationen entstehen können, ist unser Schluß auf die Kurvenform aus den Schützschen Resultaten noch nicht eindeutig.

4. Wirkung von Kalium und Argon auf die Polarisation. Weitere Versuche wurden angestellt, um den Einfluß von Kaliumdampf und von Argon auf die Polarisation festzustellen. Diese beiden Gase wurden gewählt, um die Wirkungen einer dem Natrium ähnlichen vermutlich stark wirkenden Atomsorte und einer, die als Edelgas schwache Wirkungen erwarten ließ, zu vergleichen. Kalium wurde daher unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln, wie sie beim Natrium verwandt wurden, zum Natrium hinzudestilliert und mit ihm gemeinschaftlich im Resonanzgefäß erhitzt. Bei 160° hat Kalium einen Dampfdruck von $9 \cdot 10^{-4}$ mm, das Natrium hat $10^{-5}$ mm. In diesem Gemisch ergab sich ohne Magnetfeld eine Polarisation von 18 Proz. für die $D_2$-Linie, während Natriumdampf allein bei dieser Temperatur 23 Proz. zeigt. Bei 250 Gauß ergab das Dampfgemisch 21 Proz., Natriumdampf allein 47 Proz. Man sieht daher, daß Kaliumatome ähnlich stark auf die Polarisation der $D_2$-Linie einwirken, wie Natriumatome.

Ein genauer Vergleich ließ sich aber nicht durchführen, da es schwierig war, den Druck des Kaliums und des Natriums auf annähernd gleiche Größe zu bringen.

Zusätze von Argon bis zu einem $^1/_2$ mm hatten dagegen keinen meßbaren Einfluß, wie das auch zu erwarten war. Hohe Argondrucke

[1]) Schütz, ZS. f. Phys. 35, 260, 1925.
[2]) Wood, Phil. Mag. 50, 761, 1925.

wie sie z. B. Wood zur Zerstörung der Polarisation der Quecksilberresonanz benutzt hat, wurden hier nicht untersucht, da diese das Auftreten von $D_1$ durch Stöße zweiter Art im Resonanzgefäß hervorrufen würden. Dann aber ist es mit der gewählten Versuchsanordnung nicht mehr möglich, die Depolarisation des $D_2$-Lichtes allein zu verfolgen.

5. Vergleich mit der Theorie. Eine Zahl von Erfahrungen über die Ausbeute [1]) an Stößen zweiter Art ließ sich am besten durch die Annahme wiedergeben, daß die größte Ausbeute dann eintrifft, wenn der Betrag, der in Translationsenergie der beiden Stoßpartner verwandelt oder aus ihr entnommen werden muß, möglichst klein wird.

In diesem Falle stimmt die Anregungsenergie, die sich in einem der Stoßpartner befindet, fast ganz mit derjenigen überein, die der andere Stoßpartner als innere Energie aufzunehmen vermag. Cario und Franck haben zur Deutung dieser Tatsache die Analogie zur mechanischen Resonanz herbeigezogen. Noch deutlicher hat sich bei der Verbreiterung von Spektrallinien mit wachsendem Gasdruck gezeigt, daß die Störungen (Stoßdämpfung) dann am größten sind, wenn die störenden Atome eine Eigenfrequenz besitzen, die mit derjenigen der gestörten Atome übereinstimmt. Frl. Mensing [2]) hat diese durch Kommensurabilität der Frequenzen bedingten Effekte in einer Theorie behandelt. Ferner ist dieser Effekt von J. Holzmark [3]) theoretisch behandelt und mit Experimenten von Trumpy verglichen. In einer ausführlichen theoretischen Arbeit hat dann Nordheim [4]) anschließend an Untersuchungen von Born und Jordan die Stoßwirkungen zweier verschiedener Atome behandelt, wobei sich gleichfalls zeigte, daß in dem Grenzfall, daß die beiden zusammenstoßenden Atome einander gleich sind, der Wirkungsquerschnitt für einen Quantenübergang abnorm große, über den gaskinetischen Querschnitt weit hinausreichende Werte annehmen kann. Die quantitativ bisher nicht angegebene Größe des Wirkungsquerschnitts hängt dabei ferner von der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit, mit der sie anwächst, zusammen. Ferner hat Schütz vor der Nordheimschen Arbeit seine oben erwähnten Resultate über depolarisierende Stöße von Quecksilberatomen im Magnetfeld durch Kommensurabilitätseffekte erklärt. Wenden wir diese Gesichtspunkte auf die Depolarisation der

[1]) Siehe auch die der Diskussion der Resultate dieser Arbeit gewidmete Veröffentlichung von J. Franck, Naturwissensch. 14, 211, 1926.

[2]) L. Mensing, ZS. f. Phys. 34, 611, 1925.

[3]) J. Holzmark, ebenda 34, 722, 1925.

[4]) L. Nordheim, ebenda 36, 496, 1926.

42*

$D_2$-Fluoreszenz durch Natriumatome im Felde 0 an, wo die Frequenzen der störenden Atome und der gestörten vollkommen übereinstimmen und ferner eine wesentlich größere Übergangswahrscheinlichkeit vorliegt, als bei der Quecksilberresonanz, so darf es nicht wundernehmen, daß man einen sehr großen Wirkungsquerschnitt erhält. Allerdings ist die beinahe mikroskopische Größe von $10^{-4}$ cm erstaunlich. In Übereinstimmung mit der Theorie ist die Beobachtung, daß mit wachsender magnetischer Aufspaltung der Wirkungsquerschnitt abnimmt, da der Betrag, der in Translationsbewegung übergeht und aus ihr entnommen wird, proportional mit der Aufspaltung wächst.

Auch der große Einfluß des Kaliums läßt sich verstehen. Die Kaliumatome haben zwar keine Frequenzen, die mit denen der Natriumatome übereinstimmen, folglich fallen hier die Einwirkungen fort, bei denen die Energie vom ursprünglich angeregten Atom auf das störende herüberwandert, aber es bleibt die Auslösung von Quantenübergängen von den $\pi$- zu den $\sigma$-Zuständen am angeregten Natriumatom selbst in offenbar gleicher Größenordnung bestehen, wenn die Störung durch ein dem Natrium ähnlich gebautes Alkaliatom erfolgt. Durch Argonatome dagegen, deren Elektronensystem abgeschlossen ist und die überdies kein magnetisches Moment im Normalzustand besitzen, wird man in Übereinstimmung mit der Erfahrung eine viel geringere Einwirkung erwarten. Da Quecksilberatome auch im Normalzustand kein magnetisches Moment besitzen, so mag der relativ geringe Einfluß in der Schützschen Untersuchung auch mit dieser Tatsache zusammenhängen.

Ich nehme hier die Gelegenheit, Herrn Prof. J. Franck meinen wärmsten Dank auszusprechen für seine Anleitung und sein Interesse an dieser Arbeit.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, Mai 1926.

# Über Dissoziation von Wasserstoffmolekülen durch Quecksilberatome im metastabilen Anregungszustande $2\,^3P_0$[1]).

Von **Erich Meyer** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Mai 1926.)

Im Anschluß an die Arbeit von Cario und Franck über die Wasserstoffzerlegung durch angeregte Quecksilberatome im $2\,^3P_1$-Zustande wird gezeigt, daß auch die metastabilen Quecksilberatome des Anregungszustandes $2\,^3P_0$ an Wasserstoffmoleküle ihre Energie im Stoß abzugeben und diese zu dissoziieren vermögen.

Vor einigen Jahren haben Cario und Franck[2]) gezeigt, daß in einem Gasgemisch von Quecksilber und Wasserstoff bei Belichtung mit der Linie 2536,7 Å, die nur vom Quecksilber absorbiert wird, eine Zerlegung von Wasserstoffmolekülen stattfindet, die durch den Zusammenstoß der angeregten Quecksilberatome mit den Wasserstoffmolekülen hervorgerufen wird. Der Zerfall des Wasserstoffs ist deshalb möglich, weil die Energie des so angeregten Quecksilberatoms die Dissoziationsarbeit des Moleküls erheblich überschreitet. Die Reaktion verläuft schon dann mit einer gut verfolgbaren Geschwindigkeit, wenn der Quecksilberdruck von der Größenordnung 0,001 mm ist und der Wasserstoffdruck einige Hundertstel Millimeter beträgt. Das erschien auffällig, da unter Zugrundelegung gewöhnlicher gaskinetischer Daten bei diesen Drucken die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von angeregtem Quecksilber und Wasserstoffmolekülen wesentlich größer herauskommt als die Lebensdauer des Anregungszustandes $2\,^3P_1$ des Quecksilberatoms, die man damals für $10^{-8}$ bis $10^{-9}$ sec hielt. Die genannten Verfasser haben es deshalb für möglich erachtet[3]), daß auch der dem $2\,^3P_1$-Zustande benachbarte metastabile Zustand des Quecksilbers für diesen Zersetzungsprozeß eine Rolle spielen könnte. Inzwischen ist unter Verwendung der nach Wien[4]) als $1 \cdot 10^{-7}$ sec anzusetzenden Lebensdauer durch Untersuchung der Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers mittels Wasserstoffzusatzes[5]) der Wirkungsradius des angeregten Quecksilberatoms gegen Zusammenstöße mit Wasserstoff als das 3,4 fache des gaskinetischen be-

[1]) Als Göttinger Dissertation.
[2]) Cario und Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.
[3]) Dieselben, ebenda **17**, 209, 1923.
[4]) W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924.
[5]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

stimmt worden, so daß man, um das damals gefundene Resultat zu erklären, nicht mehr den $2\,^3P_0$-Zustand heranzuziehen braucht. Übrigens konnte schon Turner[1]), indem er damals noch etwas willkürliche Werte für den Wirkungsradius benutzte, aus den Werten von Cario und Franck die Lebensdauer des $2\,^3P_1$-Zustandes von der richtigen Größenordnung berechnen. Als Ergänzung hierzu mögen die Kurven miteinander verglichen werden, welche nach Cario und Franck die Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffs einerseits und nach Stuart[2]) die

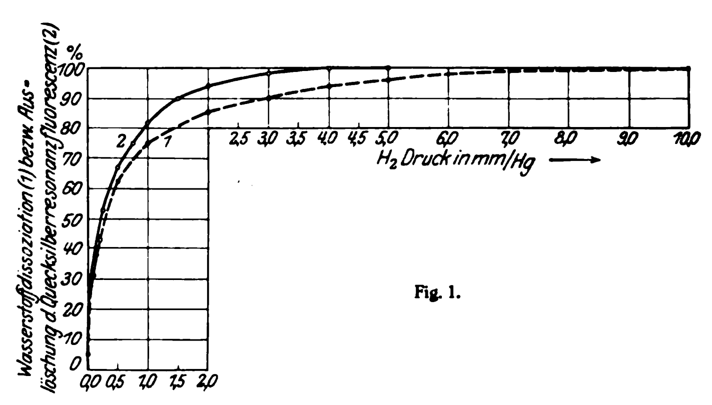



Fig. 1.

Auslöschung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers durch Wasserstoffzusatz andererseits in Abhängigkeit vom Druck des Wasserstoffs darstellen.

Beide Kurven, die nur verschiedene Betrachtungsweisen des gleichen Stoßprozesses darstellen, verlaufen so übereinstimmend, wie es nach den verschiedenen Methoden und Apparaturen nur erwartet werden darf. Allerdings sind die Kurven nicht so zu deuten, als ob für jedes vom Quecksilber absorbierte und nicht wieder emittierte Lichtquant ein zersetztes Wasserstoffmolekül beobachtet sei. Darüber wäre nur eine Aussage möglich, wenn die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz, die ein Maß für die Zahl der durch Stoß den Wasserstoffmolekülen zugeführten Lichtquanten ist, in Absolutwerten der Strahlungsenergie und nicht in Relativwerten der maximalen Auslöschung gemessen wäre. Da aber Absolutmessungen nur bei der Dissoziation vorliegen, so bedeutet die Übereinstimmung der Kurvenform nur eine Proportionalität der Auslöschung und der Wasserstoffzerlegung. Es läßt sich also aus diesem

---

[1]) Turner, Phys. Rev. **28**, 464, 1924.
[2]) Stuart, l. c.

Versuchsmaterial die von Cario und Franck[1]) ausgesprochene Vermutung nicht entscheiden, ob sich an den Primärprozeß eine Kettenreaktion anschließt[2]).

In der Literatur finden sich ferner Beobachtungen, die es nötig machen, auch andere Verwendungsarten der Anregungsenergie des Quecksilbers bei Zusammenstößen mit Wasserstoffmolekülen außer der einfachen Dissoziation in Betracht zu ziehen. So beobachteten Compton und Turner[3]) im Entladungsrohr in einem Gemisch von Quecksilber und Wasserstoff HgH-Banden an den Stellen, an denen der $2\,^3P_1$-Zustand des Quecksilbers stark angeregt wird, und schließen daraus auf die Reaktion $Hg' + H_2 = HgH + H$. Sie halten diesen Prozeß für den einzig vorkommenden Primärprozeß. Ferner deuten die Arbeiten von Dickinson[4]) und Mitchell[5]), welche die durch angeregtes Quecksilber sensibilisierte photochemische Wasserbildung untersuchen, darauf hin, daß beim Stoß stark schwingende Wasserstoffmoleküle erzeugt werden. Demgegenüber wird man die Ansicht vertreten können, daß alle drei diskutierten Prozesse der Bildung von Atomen, stark schwingenden Molekülen und HgH-Molekülen nebeneinander auftreten. Aus den Ergebnissen der genannten Experimente kann man allerdings keinen Beweis dafür entnehmen. Denn nach ihnen könnten ebensogut die Wasserstoffatome die einzigen primären Reaktionsprodukte sein und HgH-Moleküle und stark schwingende Wasserstoffmoleküle sich sekundär bilden. Jedoch ist das primäre Auftreten der drei Prozesse nebeneinander wahrscheinlich, da andere Untersuchungen über Stöße zweiter Art gezeigt haben, daß alle energetisch möglichen Prozesse nebeneinander vorkommen, wobei derjenige der wahrscheinlichste ist, bei dem die geringste Energiemenge in Translationsenergie umgesetzt werden muß[6]). Unter den hier vorliegenden Fällen genügt offenbar der Zerfall des Wasserstoffmoleküls am ehesten

[1]) Cario und Franck, ZS. f. Phys. **17**, 209, 1923.

[2]) Ein allerdings nicht quantitativer Vergleich der Anzahl absorbierter Quanten mit der Zahl gebildeter Atompaare macht es sehr wahrscheinlich, daß eine Kettenreaktion vorliegt. Überdies haben neuerdings Taylor (Trans. Farad. Soc. **21**, 1, 1925) und Marshall (Journ. phys. chem. **29**, 1140, 1925) nachgewiesen, daß bei den von ihnen untersuchten Reaktionen des atomaren Wasserstoffs Kettenreaktionen unbedingt auftreten.

[3]) Compton und Turner, Phil. Mag. **48**, 360, 1924; Phys. Rev. **25**, 606, 1925.

[4]) Dickinson, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 409, 1924.

[5]) Mitchell, ebenda **11**, 458, 1925.

[6]) Nordheim, ZS. f. Phys. **36**, 496, 1926; Cario und Franck, s. d. gleichz. ersch. Arbeit, ZS. f. Phys. **37**, 609, 1926.

dieser Bedingung, und man wird ihn deshalb für den am häufigsten vorkommenden Primärprozeß halten.

Sehr viel weniger als über die Zusammenstöße von Quecksilberatomen im $2\,^3P_1$-Zustande mit Wasserstoffmolekülen ist über das Verhalten der Quecksilberatome im $2\,^3P_0$-Zustande dem Wasserstoff gegenüber bekannt. Die Anregungsenergie in diesem metastabilen Zustande ist groß genug, um Wasserstoff zu dissoziieren. Trotzdem kann man von vornherein nicht angeben, ob das angeregte Quecksilberatom auch in diesem Zustande gegen Zusammenstöße mit Wasserstoffmolekülen empfindlich ist. Für das Eintreten eines Prozesses ist es keine hinreichende, sondern nur eine notwendige Vorbedingung, daß die verfügbare Energie zu dem betreffenden Elementarvorgang ausreicht. Eine entscheidende Rolle spielen neben der Energie auch bei Stoßprozessen die Übergangswahrscheinlichkeiten. Ganz allgemein werden dabei diejenigen Übergänge eines Atoms aus einem energiereichen in einen energieärmeren Zustand durch einen Stoß schwerer ausgelöst, die als spontane Übergänge ausgeschlossen sind. Daher wäre es möglich, daß die Empfindlichkeit des $2\,^3P_0$-Zustandes gegen Wasserstoff von viel geringerer Größenordnung wäre als die des $2\,^3P_1$-Zustandes. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit die Empfindlichkeit des $2\,^3P_0$-Zustandes des Quecksilberatoms gegen Stöße mit Wasserstoffmolekülen genauer untersucht.

Durch die Dorgeloschen Untersuchungen[1]) über die Lebensdauer der $2\,^3P_0$-Zustände unter verschiedenen Bedingungen weiß man, daß diese durch Zusatz von Wasserstoffmolekülen wesentlich abgekürzt wird. Hiernach ist die schon früher von Franck ausgesprochene Vermutung wahrscheinlich, daß ein Quecksilberatom auch im $2\,^3P_0$-Zustande bei Zusammenstößen mit Wasserstoffmolekülen die Anregungsenergie in Dissoziationsenergie des Moleküls verwandeln kann. Ein experimenteller Beweis hierfür läßt sich aus einer Erweiterung der Cario-Franckschen Versuche entnehmen. Sie besteht darin, daß man durch geeignete Zusatzgase die Quecksilberatome aus dem $2\,^3P_1$-Zustande in den $2\,^3P_0$-Zustand überführt, ehe sie mit den Wasserstoffmolekülen zusammenstoßen. Infolge der praktisch unendlichen Lebensdauer der metastabilen Atome muß sich ihre Einwirkung auf die chemische Reaktion von derjenigen der instabilen unterscheiden lassen. Aus einem Vergleich der Dissoziationsgeschwindigkeit, welche durch die kurzlebigen ($2\,^3P_1$) und die langlebigen ($2\,^3P_0$) angeregten Quecksilberatome zustande kommt, wird man also

[1]) Dorgelo, Physica **5**, 429, 1925.



Schlüsse über die Empfindlichkeit des letzten gegen Wasserstoff ziehen können.

Nun ist aus Versuchen von Donat[1]) über sensibilisierte Fluoreszenz und solchen von Wood[2]) über stufenweise Anregung von Quecksilberfluoreszenz und Absorption höherer Serienglieder durch angeregte Atome bekannt, daß das Quecksilberatom durch Zusammenstöße mit Edelgasen und Stickstoff aus dem $2\,^3P_1$-Zustande in den $2\,^3P_0$-Zustand überführt wird. Es wird sich also darum handeln, die Veränderung zu verfolgen, welche die Reaktionsgeschwindigkeit des Wasserstoffzerfalles in Gegenwart von angeregtem Quecksilber durch Stickstoffzusatz erfährt.

Da hier der Geschwindigkeitsverlauf einer chemischen Reaktion als Indikator für das Resultat eines Stoßes zweiter Art in Anwendung gebracht wird, schien die nähere Untersuchung dieser Frage auch für das Studium von Reaktionsgeschwindigkeiten von Interesse. Handelt es sich hierbei doch um einen Fall, in dem die Geschwindigkeit einer sensibilisierten photochemischen Reaktion durch ein an der Reaktion selbst völlig unbeteiligtes Gas gewissermaßen katalytisch gesteigert wird.

Eine Geschwindigkeitssteigerung der Wasserstoffzerlegung ist bei tiefen Wasserstoffdrucken aus folgendem Grunde zu erwarten: Die Geschwindigkeit hängt von der Anzahl der Stöße ab, die zwischen angeregtem Quecksilber und Wasserstoff erfolgen. Solange nur Quecksilberatome im $2\,^3P_1$-Zustande vorhanden sind, werden Zusammenstöße zwischen ihnen und Wasserstoffmolekülen nur dann häufig vorkommen, wenn die mittlere Verweilzeit des Anregungszustandes nicht wesentlich kleiner als die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen ist. Wenn bei kleinem Wasserstoffdruck, wie obige Kurve zeigt, die Zerfallsgeschwindigkeit gering ist, so liegt das daran, daß die Anregungsenergie nicht völlig zur Reaktion verwandt wird, sondern durch Ausstrahlung zum Teil wieder verloren geht. Durch Steigerung des Wasserstoffdruckes wird jedoch schließlich erreicht, daß sämtliche angeregten Quecksilberatome auf Wasserstoffmoleküle treffen, ehe sie ausstrahlen, so daß dann die ganze absorbierbare Lichtenergie ausgenutzt wird. Die Zerfallsgeschwindigkeit muß also, wenn sie durch Quecksilberatome im $2\,^3P_1$-Zustande hervorgerufen wird, ausgesprochen druckabhängig sein. Im Gegensatz dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch unabhängig

[1]) Donat, ZS. f. Phys. 29, 345, 1924.
[2]) Wood, Phil. Mag. 50, 774, 1925.

vom Wasserstoffdruck sein, wenn sie durch die metastabilen Atome im $2\,{}^3P_0$-Zustande bewirkt wird. Denn nun geht nicht mehr bei abnehmendem Wasserstoffdruck ein immer größerer Betrag der Anregungsenergie für die Reaktion verloren, weil außer den Zusammenstößen mit Wasserstoffmolekülen kein Elementarakt in Frage kommt, der die Lebensdauer der metastabilen Zustände beenden könnte. Aus Untersuchungen von Orthmann und Pringsheim[1]) und der gleichzeitig erscheinenden Arbeit von Cario und Franck muß man nämlich schließen, daß diese Bedingung in einem Gemisch von Quecksilber, Stickstoff und Wasserstoff bis zu sehr niederen Wasserstoffdrucken erfüllt ist. Der $2\,{}^3P_0$-Zustand ist, wie in diesen Arbeiten gezeigt wird, sowohl gegen Zusammenstöße mit Stickstoffmolekülen wie gegen solche mit normalen Quecksilberatomen äußerst unempfindlich; Diffussion zur Wand oder Stöße erster Art, die in den $2\,{}^3P_1$-Zustand zurückführen und von hier aus spontane Emission zur Folge haben, sind bei den benutzten Temperaturen und den hauptsächlich in Frage kommenden Wasserstoffdrucken immer noch selten gegenüber den Zusammenstößen mit Wasserstoffmolekülen. Die metastabilen Quecksilberatome treffen also so gut wie sicher auf ein Wasserstoffmolekül, unabhängig von der Anzahl vorhandener Moleküle. Solange noch so viele Moleküle da sind, daß nur durch sie die Energieabgabe der metastabilen Atome ausgelöst wird, wird die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Wasserstoffdruck sein, also im Gegensatz zu dem ersten Fall bei höheren und tieferen Drucken den gleichen Wert behalten. Überführt man daher durch entsprechenden Zusatz von Stickstoff die angeregten Quecksilberatome aus dem $2\,{}^3P_1$- in den $2\,{}^3P_0$-Zustand, so muß dadurch eine deutliche Veränderung der Dissoziationsgeschwindigkeiten, die zu den verschiedenen Wasserstoffdrucken gehören, festzustellen sein.

Diese Geschwindigkeitsänderung wird je nach dem Wasserstoffdruck verschieden sein müssen. Wenn derselbe nämlich so groß ist, daß alle Quecksilberatome im $2\,{}^3P_1$-Zustande schon innerhalb ihrer Verweilzeit auf ein Wasserstoffmolekül treffen, so wird ein Stickstoffzusatz einflußlos sein. Wenn dagegen der Wasserstoffdruck so klein ist, daß die Wahrscheinlichkeit für einen Stoß zwischen angeregtem Quecksilber im $2\,{}^3P_1$-Zustande und Wasserstoff fast verschwindet — schon bei 0,01 mm ist sie sehr gering —, so wird der Stickstoffzusatz einen erheblichen Einfluß haben. Die Wirkung des Stickstoffs, durch den die metastabilen Zu-

[1]) Orthmann und Pringsheim, ZS. f. Phys. 35, 626, 1926.

stände des Quecksilbers geschaffen werden, wird also bei Abnahme der Wasserstoffdrucke immer deutlicher hervortreten: Die von den metastabilen Atomen erzeugte Geschwindigkeit des Zerfalls überwiegt, indem sie fast konstant bleibt, die andere, welche ständig abnimmt, allmählich so, daß man bei sehr kleinen Wasserstoffdrucken praktisch unendliche Vermehrung erzielt. Tatsächlich kann diese nur einen endlichen Wert haben. Denn die Lebensdauer der metastabilen Zustände darf, wenn der Wasserstoff fast verschwunden ist, für den Wasserstoff nicht mehr als unendlich angesehen werden. Es vermögen dann auch die anderen erwähnten Elementarakte die Lebensdauer gleich stark abzukürzen.

Bei der Wahl der Stickstoffdrucke ist zu beachten, daß die Empfindlichkeit des $2\,^3P_1$-Zustandes gegen Stickstoffstöße, die eine Überführung in den metastabilen Zustand bewirken, etwa 100 mal geringer ist als seine Empfindlichkeit gegen Wasserstoffstöße, die den Übergang zum Normalzustande hervorrufen[1])[2]). Der daher notwendige relativ hohe Stickstoffdruck ist aber für die Wahl der Meßmethode insofern wesentlich, als diese gestatten muß, kleine Druckänderungen einer Komponente des Gasgemisches zu bestimmen, deren Partialdruck höchstens ein Hundertstel des Totaldruckes beträgt.

Die Beobachtungen wurden im Prinzip in der gleichen Weise ausgeführt wie die Dissoziationsmessungen von Cario und Franck. Das Licht einer Quarz-Quecksilberlampe, bei der die Selbstumkehr der Linien durch Anbringen eines Magneten und durch Kühlung mit Preßluft möglichst vermieden war, wurde durch Quarzlinsen großer Apertur in das Belichtungsrohr aus Quarz geleitet, in dem sich einige Quecksilbertropfen nebst den zu untersuchenden Gasen befanden. Der Molekülzerfall wurde auch hier als Druckabnahme mit Hilfe der von Langmuir[3]) beobachteten Eigenschaft der Wasserstoffatome, an unvergifteten Wänden zu haften, oder Metalloxyde zu reduzieren, festgestellt. Das bei der Reduktion entstehende Wasser konnte durch Ausfrieren aus dem Gasraum beseitigt werden. Das Ausfrieren erwies sich aber bei diesen Versuchen nicht als notwendig, da die geringe Wassermenge auf dem reichlich vorhandenen Oxydpulver und den Gefäßwandungen wohl eine Wasserhaut bildete und so einen Dampfdruck hatte, der praktisch keine Rolle spielte.

---

[1]) Stuart, ZS. f. Phys. **32**, 262, 1925.

[2]) Siehe Cario und Francks gleichzeitig erscheinende Arbeit; ZS. f. Phys. **37**, 619, 1926.

[3]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 860 und 310, 1912; **36**, 1708, 1914; **37**, 417, 1915; **38**, 1145, 1916.

Da die Messungen bei Stickstoffdrucken zu geschehen hatten, die relativ groß gegen die Wasserstoffdrucke waren, und es darauf ankam, auch ganz geringe Vermehrungen kleiner Druckänderungen mit Sicherheit zu messen, so wurde die genaueste Methode der Druckmessung angewandt. Diese besteht im Nachweis der Druckänderungen mit Hilfe der Änderung der Wärmeleitung von Gasen bei relativ niedrigen Gasdrucken. Wie Knudsen[1]) gezeigt hat, setzt sie ein, wenn die mittlere freie Weglänge mit der Größenordnung der Rohrdimensionen vergleichbar wird. Es wurde die von Hale[2]) verbesserte Form der von Pirani[3]) zuerst angegebenen Heizdrahtmanometer verwandt[4]). Die Meßanordnung bestand zur Kompensation äußerer geringer Temperaturschwankungen aus zwei solchen in einer Brücke hintereinandergeschalteten Manometern. Als Heizdrähte waren je 45 cm eines 0,02 mm dicken Platiniridiumdrahtes gewählt, die in möglichst geringem, gleichmäßigem Abstande von den Rohrwandungen so aufgespannt waren, daß die Wärmeableitung durch die Aufhängevorrichtung auf ein Mindestmaß beschränkt blieb. Die Meßgefäße wurden bei einer Messung mit dem gleichen Gasgemisch gefüllt und dann das eine vom Beobachtungsraum getrennt. Obgleich die bei konstantem Spannungsabfall benutzten Drähte stets weit unter Rotglut gehalten wurden, war es ohne weiteres möglich, mit dieser Anordnung bei 10 mm Totaldruck eine Druckänderung von $1 \cdot 10^{-4}$ mm mit dem Brückengalvanometer zu messen, eine Genauigkeit, deren Steigerung zwecklos gewesen wäre, da trotz Einbauens der Manometer in einen Wasserthermostaten unvermeidliche Schwankungen der Zimmertemperatur größere Druckschwankungen hervorrufen, als die so feststellbaren.

Zur Beobachtung der Wasserstoffdissoziation durch Stöße zweiter Art mit angeregten Quecksilberatomen bedient sich Senftleben[5]) ebenfalls der Änderung der Wärmeleitung von Gasen nach dem Schleiermacherschen Verfahren[6]). Der wesentliche Unterschied seiner Beobachtungsmethode gegenüber der hier verwandten macht sich aber darin geltend, daß Senftleben eine Vermehrung der Wärmeleitung durch die bei der Belichtung entstehenden Wasserstoffatome, die dem untersetzten Wasserstoff beigemischt sind, beobachtet, während hier gerade die Ver-

---

[1]) Knudsen, Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910; **34**, 593, 1911.

[2]) Hale, Trans. Amer. Electroch. Soc. **20**, 243, 1911.

[3]) Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 686, 1906.

[4]) Auf deren günstige Verwendbarkeit zu diesem Zwecke mich freundlichst Dr. Goetz aufmerksam machte.

[5]) Senftleben, ZS. f. Phys. **32**, 922, 1925; **33**, 871, 1925.

[6]) Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 623, 1888.

minderung der Wärmeleitung durch Druckabnahme gemessen wird. Senftlebens Meßmethode läßt sich nur durchführen, wenn im Gegensatz zu der hier benutzten Anordnung ein Haften der Wasserstoffatome an der Wand durch Vergiftung verhindert wird, so daß die Atome im Gas erhalten bleiben. Ferner muß dabei die Dissoziation in dem Raume vor sich gehen, in dem sich die Drähte befinden. Die Wirkung der Wandvergiftungen ist von Wood[1]) und Bonhoeffer[2]) beobachtet, und ihr Einfluß konnte auch in dieser Arbeit deutlich gemacht werden. Hatte nämlich die Apparatur einige Zeit mit Sauerstoff gefüllt gestanden, und wurde nach Auspumpen desselben bis auf $10^{-4}$ mm, also mit vergifteten Wänden, ein Versuch mit Wasserstoff allein gemacht, so wurde bei gleicher Druckabnahme ein in den Reaktionsraum gebrachtes Wolframtrioxydpulver, das seine Reduktion durch Blaufärbung anzeigt, stärker reduziert als bei unvergifteten Wänden. Die Wasserstoffatome mußten in diesem Falle zum Oxyd diffundieren und konnten nicht an den übrigen Gefäßwänden durch Adsorption festgehalten werden[3]).

Man erkennt daraus, wie wichtig es für diese Arbeit war, mit unvergifteten Wänden zu arbeiten. Durch Ausheizen und langdauerndes Auspumpen, sowie durch Verwendung von Quecksilber-U-Rohren und Schliffen mit Quecksilberdichtung an Stelle von gefetteten Hähnen und Schliffen wurde größte Sauberkeit und zugleich auch geringste selbstständige Druckänderung im Beobachtungsraume erzielt. Der Wasserstoff wurde mit Hilfe eines in der Bunsenflamme geglühten Palladiumrohres eingelassen, war also völlig sauber. Damit der Stickstoff, der aus $NaN_3$ durch thermischen Zerfall gewonnen wurde, nicht Fremdgase enthielt, wurde das Kristallpulver unter ständigem Ausheizen bis auf $250^0$ und Auspumpen auf Hochvakuum vor der Zersetzung von okkludierten Gasen befreit. Stets trat unter diesen Vorsichtsmaßregeln bei einsetzender Belichtung Drahterwärmung, d. h. Druckabnahme ein, die häufig auch am McLeod verfolgt wurde. Die Widerstandserhöhung war auch nicht auf die Erwärmung des Drahtes durch die Wärmetönung der rekombinierenden Atome zurückzuführen, sondern durch Änderung des Wärmeleitvermögens des Gases bestimmt, wie sich durch Ersetzen des zerfallenen Wasserstoffs durch neuen bis zum gleichen Anfangsdruck zeigen ließ. Dann

[1]) Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921; **44**, 538, 1922.

[2]) Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924.

[3]) Bei Senftleben spielt Vergiftung bestimmt eine Rolle, zumal er durch Ausheizen seinen Draht so von Fremdgasen befreien konnte, daß auch Erhöhung der Drahttemperatur, also der entgegengesetzte Effekt gemessen wurde; dies deutet er als Rekombination der Atome am Draht.

nahm der Galvanometerzeiger wieder dieselbe Stellung ein wie vor der Belichtung. Freie Atome sind also bei dieser Anordnung nicht zum Meßdraht gelangt, wie es wegen der großen Entfernung der Bestrahlungsstelle vom Draht (50 cm) auch nicht anzunehmen war. Damit ist zugleich der von Freeman[1]) beobachtete Fall ausgeschlossen, der eine Widerstandserhöhung des Meßdrahtes durch Adsorption von Wasserstoffatomen im Metall des Drahtes beobachtet hat.

Eine sehr genaue Eichung der Meßanordnung mußte aus zwei Gründen vorgenommen werden: Einmal ist die Änderung der Wärmeleitung nur in kleinen Druckbereichen der Druckänderung proportional. Deshalb wurden mit Hilfe einer geeigneten Pumpvorrichtung die Meßbereiche mit einem Mc Leod durchgemessen, das noch bei 10 mm Druck 1 Proz. Ablesegenauigkeit gestattete. Ferner war zu beachten, daß bei den Versuchen mit Gasgemischen durch die Bestrahlung nur die eine Gassorte zum Verschwinden gebracht wurde, während bei einer Eichung durch Abpumpen nur eine Druckabnahme des Gesamtgemisches zu erreichen war. Wenn nur eine Komponente des Gasgemisches ihren Partialdruck ändert, so ruft das, bezogen auf gleich große Druckänderung, eine andere Wärmeleitungsänderung hervor, als wenn das Gesamtgemisch seinen Druck ändert. Man wird also bei einer Eichung, in der man den gleichen Galvanometerausschlag durch Abpumpen erzeugt, den die Bestrahlung entstehen ließ, eine andere Druckabnahme herstellen, als im Versuche vorgelegen hat; und zwar muß wegen der großen Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs die Druckerniedrigung des Gesamtgemisches viel größer ausfallen als die Partialdruckänderung des Wasserstoffs bei der Bestrahlung. Der Unterschied in der Wärmeleitungsänderung, der sich zwischen der Druckänderung des Gesamtgemisches und einer gleich großen des Wasserstoffs des Gemisches allein geltend macht, wurde dadurch festgestellt, daß Wasserstoff in geringen Mengen in das Gemisch eingelassen wurde, und daß dafür geringe Beträge des Gemisches langsam durch eine Kapillare abgepumpt wurden. Durch derartigen Vergleich konnte für alle vorkommenden Mischungsverhältnisse der Unterschied der Wärmeleitungsänderung, die dem Eichprozeß und dem Bestrahlungsprozeß zukam, festgestellt werden, so daß an die Versuchsergebnisse die entsprechenden Korrekturen angebracht werden konnten.

Mit der angegebenen Methode ließ sich die zeitliche Druckabnahme des Wasserstoffs während einer Bestrahlung trotz des hohen Zusatzgas-

[1]) Freeman, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 927, 1913.

druckes in wünschenswerter Genauigkeit messen und mit der Druckabnahme ohne Stickstoffzusatz vergleichen.

Eine Fehlerquelle hätte für den Vergleich dann entstehen können, wenn die Stoßverbreiterung der Absorptionslinie des Quecksilbers bei Stickstoffzusatz merklich gewesen wäre. In diesem Falle wäre bei anwesendem Stickstoff mehr Licht der Quecksilberlampe vom Quecksilbergas absorbiert und an die Wasserstoffmoleküle abgeführt. Wie Stuart jedoch gezeigt hat, ist die Verbreiterung bei den benutzten Stickstoffdrucken so gering, daß sie für diese Zwecke vernachlässigt werden darf. Auch zeigte sich, daß die Druckabnahme durch Abschalten des Magnetfeldes der Lampe in gleicher Weise sowohl mit, wie ohne Stickstoff verschwand, was darauf hindeutet, daß in beiden Fällen nur der Kern der Linie 2537 Å absorbiert wurde. Auf Grund der Beobachtungen von Noyes[1]) könnte man noch daran denken, daß eine Bildung von $NH_3$ aus Wasserstoffatomen und normalen Stickstoffmolekülen eintreten und zu Täuschungen Veranlassung geben könnte. Dieser Prozeß ist aber aus energetischen Gründen ausgeschlossen, und auch direkte von Buch-Andersen[2]) und gelegentlich von Cario und Frank angestellte Versuche haben ein negatives Resultat ergeben. Mit der gleichen Methode der Stöße zweiter Art konnten neuerdings Taylor und Marshall[3]) auch bei hohen Drucken nicht $NH_3$-Bildung feststellen[4]). Aber auch die durch thermischen Zerfall von Langmuir und durch Glimmentladung von Bonhoeffer[5]) hergestellten Wasserstoffatome erwiesen sich als unfähig, mit Stickstoff zu reagieren.

Um nicht vom begrenzten Fassungsvermögen der Gefäßwandungen abhängig zu sein und möglichst große Druckänderungen durch Vermeidung der Wiedervereinigung der Atome zu erzielen, wurde bei allen Vergleichsmessungen ein Metalloxyd in das Rohr eingeführt. Während nun zum Abfangen aller gebildeten Wasserstoffatome bei den Versuchen mit Wasserstoff allein das Einbringen des pulverförmigen CuO, das sich als wirksamer erwies als $WO_3$, an irgend eine Stelle in der Nähe der Belichtung genügte, kam es bei den Messungen mit Stickstoff sehr darauf an, das

---

[1]) Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **74**, 1003, 1925.

[2]) Buch-Andersen, ZS. f. Phys. **10**, 54, 1922.

[3]) Taylor und Marshall, Journ. phys. Chem. **29**, 1140, 1925.

[4]) Das Ergebnis von Noyes ist wohl dadurch zu erklären, daß der Verfasser mit siedendem Quecksilber gearbeitet hat. In solchem Falle tritt durch Reibungselektrizität eine elektrische Entladung im Dampf auf, die eine Ammoniakbildung hervorrufen kann. Cario und Franck erhielten immer schon geringe $NH_3$-Bildung, wenn das Gasgemisch durch eine Quecksilber-Dampfstrahlpumpe hindurchgepumpt war.

[5]) Boehm und Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **119**, 385, 1926.

Oxyd möglichst nahe an die Entstehungspunkte der Atome zu bringen. Wegen des wesentlich höheren Druckes und des dadurch stark vergrößerten Diffusionsweges ging sonst ein Teil der gebildeten Wasserstoffatome durch Rekombination verloren. Ohne diese Vorsichtsmaßregel wurde sogar eine scheinbare Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit anstatt eine Vergrößerung bei Stickstoffzusatz beobachtet. Die günstigsten Ergebnisse erhielt man, wenn eine Drahtnetzspirale aus oxydiertem Kupfer, die mit einer Paste aus Kupferoxyd und Wasser überstrichen und im Hochvakuum unter Ausheizen völlig wasserfrei gemacht worden war, in das Beobachtungsrohr eingeführt wurde. In dieser Form hinderte sie auch am wenigsten das Nachdiffundieren der Wasserstoffmoleküle zur Belichtungsstelle. Infolge der aus experimentellen Gründen recht erheblichen Längenausdehnung des Beobachtungsraumes, der überall zwecks schnellen Druckausgleichs eine innere Weite von mindestens 2,5 cm besaß, geschah die Nachlieferung der Moleküle bei solch kleinen Partialdruckdifferenzen, wie sie die Bestrahlung bewirkt, trotz des großen Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs so langsam, daß an der Bestrahlungsstelle stets ein Unterdruck an Molekülen herrschte. Dieser machte sich ganz deutlich darin bemerkbar, daß die beim Einsetzen der Belichtung beobachtete Geschwindigkeit sehr schnell stark abnahm, anstatt sich kaum zu verringern. Da ein langsames Vorbeiströmen des Gasgemisches am Exponierungsorte die genaue Druckmessung gestört hätte, so wurden die hinderlichen Einflüsse der zu langsamen Diffusion dadurch für die Messung unwirksam gemacht, daß intermittierend bestrahlt wurde. Jede neue kurze Belichtung wurde erst dann vor-

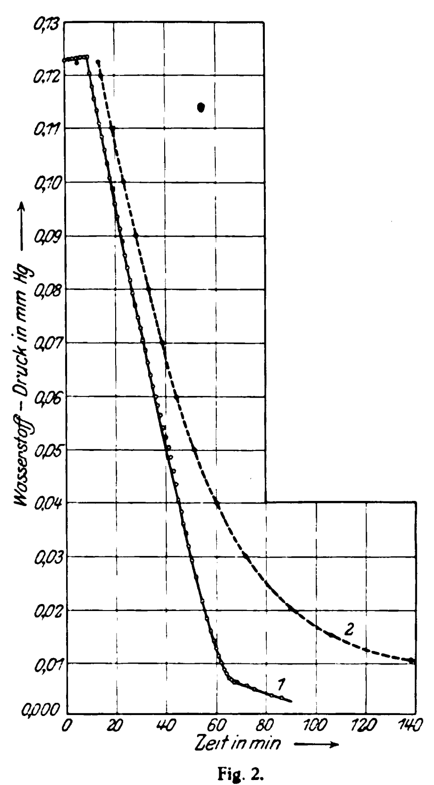



Fig. 2.

Zeitliche Druckabnahme des Wasserstoffs infolge der Belichtung, bei 18° C; Kurve 1: Gasgemisch von Quecksilber, Wasserstoff und Stickstoff (9,1 mm); Kurve 2: Gasgemisch von Quecksilber und Wasserstoff.

genommen, wenn sich das Gasgleichgewicht eingestellt hatte, was sich aus dem Stillstehen des Galvanometerzeigers ersehen ließ. Erst die so gewonnenen Werte der Druckabnahmen mit und ohne Stickstoffzusatz wurden miteinander verglichen.

Die Bestimmung der Druckabnahmen ergab Kurven von angegebenem Verlauf (Fig. 2). Wasserstoff allein zeigt eine langsam, aber deutlich mit abnehmendem Drucke sich verringernde Zerfallsgeschwindigkeit (2). Ein Wasserstoff-Stickstoffgemisch dagegen weist tatsächlich eine nahezu gleichbleibende Druckänderung bis zu recht tiefen Drucken auf (1). Erst bei ihnen nimmt ihr Absolutwert schnell ab. Wenn sich der Fall realisieren ließe, daß bei tiefen Wasserstoffdrucken nur der Wasserstoff den metastabilen Atomen die Energie entzöge, so müßte man bis zur Abnahme des Partialdruckes des Wasserstoffs auf den Wert Null eine Gerade erwarten. Die merkliche Neigungsänderung und der auffallende Knick bei Erreichung des niederen Druckes sind aber dafür ein Beweis, daß am Ende solcher Versuche doch schon der Zustand erreicht war, wo die Diffusion der metastabilen Atome zur Wand und vielleicht auch die Auslösung des Überganges zum Normalzustand durch Verunreinigungen gegenüber den Wirkungen des Wasserstoffs allein in Betracht kamen[1]). Die Kurve 1 der Fig. 3 zeigt die Geschwindigkeitsvermehrung in Abhängigkeit von den verschiedenen Partialdrucken des Wasserstoffs. Es ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit unter dem Einfuß von Stickstoff zu derjenigen von Wasserstoff allein in Prozenten der Geschwindigkeit aufgetragen, die in dem Falle ohne Stickstoff beobachtet wird. Man bekommt ganz den erwarteten Verlauf. Die Vermehrung macht sich immer stärker bemerkbar, je tiefer der Wasserstoffdruck ist. Da schon bei Drucken von 0,1 mm an aufwärts die Vermehrung der Dissoziationsgeschwindigkeit unmerklich wurde, so wurden die meisten Messungen mit Wasserstoffdrucken von der Größenordnung 0,1 mm und darunter gemacht. Die Stickstoffdrucke wurden von 0,5 bis 10 mm varriiert. Messungen mit kleinem Stickstoffdruck haben den Vorteil, wie Fig. 3, Kurve 2 zeigt, noch die Verhältnisse bei ganz kleinen Wasserstoffmengen leichter beobachtbar zu machen. Denn das Verhältnis der Geschwindigkeiten ist bei hohen Stickstoffdrucken dann schon so groß und die Ablesegenauigkeit bei derart kleinen Partialdrucken schon so erschwert, daß man keine genauen Werte mehr erhalten kann.

[1]) Spontane Übergänge spielen selbst unter diesen Bedingungen noch keine wesentliche Rolle.

Ein geringer Stickstoffdruck läßt weniger metastabile Quecksilberatome entstehen, ruft daher bei höherem Wasserstoffdruck kaum eine Verstärkung hervor, läßt eine solche aber bei tiefem Wasserstoffdruck noch sehr deutlich meßbar hervortreten. Denn selbst sehr wenige Quecksilberatome im $2\,^3P_0$-Zustande sind dann wegen ihrer großen Lebensdauer wirksamer als

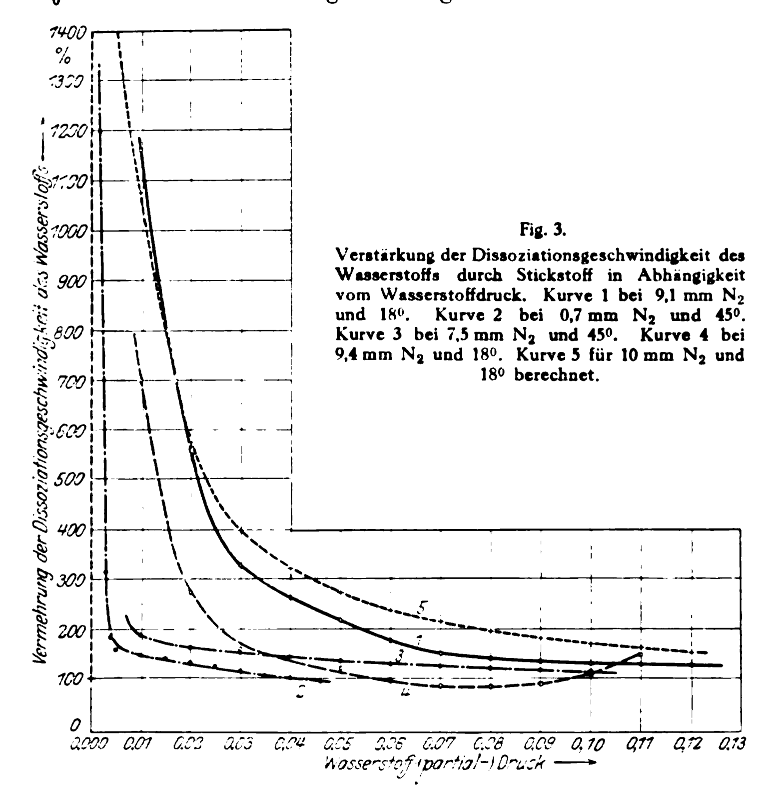



Fig. 3.
Verstärkung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs durch Stickstoff in Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck. Kurve 1 bei 9,1 mm $N_2$ und 18°. Kurve 2 bei 0,7 mm $N_2$ und 45°. Kurve 3 bei 7,5 mm $N_2$ und 45°. Kurve 4 bei 9,4 mm $N_2$ und 18°. Kurve 5 für 10 mm $N_2$ und 18° berechnet.

die weit größere Anzahl im $2\,^3P_1$-Zustande, die ja doch ihre Energie durch Ausstrahlung verlieren, ehe sie mit den wenigen Wasserstoffmolekülen zusammentreffen. Messungen mit hohem Stickstoffdruck haben dagegen den Vorteil, schon bei relativ hohen Wasserstoffdrucken eine deutliche Verstärkung zu zeigen. Versuche mit einem Edelgasgemisch von Neon-Helium ergaben ebenfalls, wenn auch nur viel geringere Verstärkung, da durch Edelgasatome der Übergang vom $2\,^3P_1$- in den $2\,^3P_0$-Zustand mit wesentlich kleinerer Ausbeute hervorgerufen wird als durch Stickstoff.

Die Temperatur des Bestrahlungsrohres wurde zwischen 45 und 18° variiert. Dabei ergab sich, daß das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei tieferen Temperaturen, also bei tieferem Quecksilberdruck, größer wird.

wie man aus einem Vergleich von Kurve 1 mit 3 der Fig. 3 ersieht. Das ist verständlich, da nach den Resultaten von Orthmann und Pringsheim Zusammenstöße von Quecksilberatomen im 2 $^3P_1$-Zustande mit normalen Quecksilberatomen Übergänge in den 2 $^3P_0$-Zustand hervorrufen. So hat man also bei 45° schon einen merklichen Bruchteil aller angeregten Quecksilberatome im 2 $^3P_0$-Zustande. D. h. aber, daß ein Stickstoffzusatz bei 45° nicht mehr so wirksam sein kann wie in einer Messung bei 18°. Andererseits können bei Zimmertemperatur noch kaum metastabile Quecksilberatome da sein, weil Zusammenstöße von Quecksilberatomen untereinander innerhalb der Lebensdauer von $10^{-7}$ sec sehr selten vorkommen. Ein Vergleich der Kurve 4 mit 1 in Fig. 3 macht anschaulich klar, wie sehr die Meßergebnisse durch intermittierende Bestrahlung verbessert wurden. Denn bei ununterbrochener Bestrahlung wird die Verstärkung, die zuerst auftritt, scheinbar zur Abnahme der Geschwindigkeit wegen des im Bestrahlungskegel herrschenden Unterdruckes an molekularem Wasserstoff, bis doch bei tiefen Drucken das Vorhandensein der metastabilen Atome die nachteilige Wirkung der zu langsamen Nachlieferung der Moleküle überwiegt.

Damit sind also durch diese Beobachtungen die Vorstellungen bestätigt, die man sich über die Empfindlichkeit des metastabilen Quecksilberzustandes gegen Zusammenstöße mit Wasserstoff gebildet hatte. Allerdings lassen sich diese Messungen nicht so genau ausführen, daß man angeben könnte, ob der 2 $^3P_1$-Zustand eine größere Empfindlichkeit als der 2 $^3P_0$-Zustand gegen Wasserstoff hat. Denn es ist in dieser Arbeit nicht darauf Wert gelegt, die maximal möglichen Vermehrungen zu bestimmen, was sehr mühsam sein dürfte. Da man jedoch, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, mit den Verstärkungen sehr nahe an die Werte herankommt, die man erwarten muß, wenn die Wahrscheinlichkeit der Zersetzung von Wasserstoffmolekülen beim Zusammenstoß mit 2 $^3P_0$-Atomen ähnlich groß ist wie bei Stößen mit Atomen im 2 $^3P_1$-Zustande, so wird man eine annähernd gleiche Empfindlichkeit beider Zustände annehmen dürfen.

Die einfache Berechnung der Größe der Vermehrung der Wasserstoffdissoziation fußt auf der durch Cario und Francks Resultate gestützten Annahme, daß die von Stuart beobachtete Stärke der Auslöschung der Quecksilberresonanzfluoreszenz durch Wasserstoff direkt ein Maß für die Häufigkeit der Zerlegung von Wasserstoffmolekülen durch Zusammenstöße im 2 $^3P_1$-Zustande ist, während die Auslöschung durch Stickstoff die Ausbeute an Übergängen in den metastabilen 2 $^3P_0$-Zustand anzeigt. In einem Quecksilber-Wasserstoff-Stickstoffgemisch werden sich die

Wirkungen beider Gase derart überlagern, daß Wasserstoff dem Stickstoff und Stickstoff dem Wasserstoff einen Bruchteil der angeregten Quecksilberatome fortnimmt, die jedes Gas, falls es allein wäre, getroffen haben würde. Nennt man $Hg'_{H_2(p_1)}$ die Zahl der Stöße, die zwischen angeregtem Quecksilber und Wasserstoff beim Wasserstoffdruck $p_1$ geschehen würden, wenn Stickstoff fehlte, und analog $Hg'_{N_2(p_2)}$ die Anzahl Zusammenstöße zwischen Stickstoff und angeregtem Quecksilber beim Stickstoffdruck $p_2$ und fehlendem Wasserstoff, so läßt sich die Anzahl der angeregten Quecksilberatome, die in einem Gemisch der drei Gase, sei es im $2\,{}^3P_1$- oder $2\,{}^3P_0$-Zustande mit Wasserstoffmolekülen zusammentreffen, ausdrücken als

$$Hg'_{H_2(p_1),\,N_2(p_2)} = [1 - \tfrac{1}{2}\,Hg'_{N_2(p_2)}]\,Hg'_{H_2(p_1)} + [1 - \tfrac{1}{2}\,Hg'_{H_2(p_1)}]\,Hg'_{N_2(p_2)}$$
$$= Hg'_{H_2(p_1)} + Hg'_{N_2(p_2)} - Hg'_{H_2(p_1)} \cdot Hg'_{N_2(p_2)}.$$

Dies ergibt z. B. für $p_2 = 10$ mm und $p_1 = 0{,}1$ mm, wo beide Gase gerade die Fluoreszenz um $^1/_4$ auslöschen, den Betrag $^7/_{16}$. Demgemäß sollte man bei 0,1 mm Wasserstoff und 10 mm Stickstoff eine Verstärkung der Geschwindigkeit erwarten von

$$Hg'_{H_2(0,1),\,N_2(10)} : Hg'_{H_2(0,1)} = {}^7/_{16} : {}^1/_4 = 175 \text{ Proz.}$$

Die nach dieser Regel berechneten Werte sind als Kurve 5 in Fig. 3 vergleichsweise aufgetragen und zeigen eine Übereinstimmung mit den Messungen, wie man sie nicht besser erwarten durfte.

Es ist notwendig, die hier gegebenen Beobachtungen mit den schon anfangs erwähnten Resultaten zu vergleichen, die Mitchell[1]) an einer ähnlichen Untersuchung erhielt. Mitchell bestrahlt ein Wasserstoff-Quecksilbergemisch in fast der gleichen Weise mit einer Quarz-Quecksilberlampe und beobachtet mit und ohne Zusatz von Argon. Seine Meßmethode beruht nach Dickinsons Vorbild darauf, daß er außerdem noch Sauerstoff im Gasgemisch hat, daß er also die Wasserbildung aus Sauerstoff und „aktivem“ Wasserstoff untersucht. Da das entstehende Wasser ausgefroren wird, so lassen sich Druckerniedrigungen am McLeod messen. Mitchell und Dickinson erhalten nur Druckabnahmen, wenn Sauerstoff zugegen ist, was sich aus Wandvergiftungen erklärt. Wichtig ist, daß Mitchell eine Abnahme der Wasserbildung bei Argonzusatz beobachtet, und zwar proportional dem Argondruck. Das steht scheinbar im Gegensatz zu den hier gemachten Beobachtungen, bei

[1]) Mitchell, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 458, 1925.

denen der Fremdgasdruck eine Zunahme der Bildung von Wasserstoffatomen hervorrief. Von den von **Mitchell** als möglich aufgestellten Hypothesen hielt er diejenige für die wahrscheinlichste, daß nicht Wasserstoffatome entstehen, sondern stark schwingende Wasserstoffmoleküle. Nur diese, nicht die Atome sollten in der Lage sein, mit dem Sauerstoff zu Wasser zu reagieren. Wird durch Zusammenstöße mit Argonatomen die Schwingungsenergie dieser Moleküle dissipiert, ehe ein Zusammenstoß mit Sauerstoff erfolgt, so unterbleibt die Wasserbildung. Auf diese Weise wird die Abnahme der Wasserbildung durch Argonzusatz erklärt.

Der Prozeß, der die Abnahme bedingt, ist also ein ganz anderer als der, welcher in dieser Arbeit untersucht worden ist. Die Wirkung des Argons muß bei den **Mitchell**schen Versuchen eben eine doppelte sein. Durch das Auftreten der metastabilen Atome muß die Bildung von stark schwingenden Molekülen auch bei ihm häufiger geworden sein; aber diese Verstärkung wird unter den benutzten Verhältnissen verdeckt durch die Verminderung der Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Wasserstoffmoleküle auf Sauerstoffmoleküle treffen, solange sie ihre Schwingungsenergie noch besitzen. Die zur Wasserbildung notwendigen stark schwingenden Wasserstoffmoleküle brauchen sich, wie oben angedeutet, nicht direkt beim Zusammenstoß der Wasserstoffmoleküle mit den angeregten Quecksilberatomen zu bilden. Denn selbst wenn hierbei immer nur Wasserstoffatome entständen, so müßten diese, da durch den Sauerstoff die Wandkatalyse ausgeschlossen ist, wieder zu stark schwingenden Wasserstoffmolekülen unter Dreierstößen im Gase zusammentreten und würden dann erst, z. B. beim Dreierstoß mit $O_2$, mit dem Sauerstoff reagieren. Somit fällt ein Widerspruch zwischen **Mitchells** und den hier gemachten Beobachtungen fort.

Diese Annahme über die Wasserbildung ist aber auch mit anderen Tatsachen im Einklang. So ist von **Coehn** und **Grote**[1]) gefunden, daß Wasserbildung immer über $H_2O_2$ vor sich geht, wobei dieses als erstes Vereinigungsprodukt anzusehen ist. Daß sich Wasser aus Knallgas schon bei Temperaturen bildet, wo bestimmt noch nicht Wasserstoffatome vorliegen, spricht ebenfalls nicht dagegen. Auch versteht man so die Tatsachen, daß Wasserstoffatome am Sauerstoff, der die Wände vergiftet hat, reflektiert werden, also mit ihm nicht reagieren. Zudem zeigen die Beobachtungen, welche **Langmuir**[2]) über Wasserbildung gemacht hat, daß adsorbierte

---

1) **Coehn** und **Grote**, Nernst-Festschrift, S. 136.

2) **Langmuir**, Trans. Farad. Soc. **17**, 621, 1921.

Wasserstoffatome gegen Sauerstoffmoleküle unempfindlich sind, während sich adsorbierte Sauerstoffatome mit normalen Wasserstoffmolekülen zu $H_2O$ vereinigen können. Die Beobachtungen von Boehm und Bonhoeffer[1]) und Bonhoeffer und Loeb[2]) über die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd aus Sauerstoff und Wasserstoffatomen, die nach der Methode von Wood und der von Cario und Franck hergestellt wurden, lassen ohne weiteres die obige Deutung mit Hilfe der rekombinierenden Atome zu.

Zum Schluß sei erwähnt, daß, wenn in der benutzten Versuchsanordnung entweder allein Stickstoff oder ein Neon-Heliumgemisch neben dem Quecksilber vorhanden war, schon bei einem Dampfdruck des Quecksilbers von 0,001 mm deutliche grüne kontinuierliche Bandenfluoreszenz beobachtet wurde, die bei den verschiedenen Zusatzgasen dann annähernd gleich stark war, wenn sich deren Drucke umgekehrt wie ihre auslöschenden Wirkungen verhielten. Noch bei einigen Tausendsteln Millimetern Wasserstoff war die Fluoreszenz, wenn auch schwach, vorhanden. Die Beobachtung ist von Interesse, da die Entstehung dieser Bandenfluoreszenz bisher noch nicht eindeutig geklärt ist und da sie nach Resultaten von Wood und van der Lingen[3]) nur in destillierendem Quecksilber auftreten sollte. Diese Erscheinung wird von Houtermans, der auch andere Anregungsbedingungen dieser Fluoreszenz zurzeit im Göttinger Institut untersucht, genauer verfolgt.

Zusammenfassung. Wie erörtert wird, ist es nach den allgemeinen Erfahrungen über Stoßprozesse und über die Wirkung von Zusammenstößen, die zwischen Wasserstoff und angeregtem Quecksilber stattfinden, sehr wahrscheinlich, daß auch der $2\,{}^3P_0$-Zustand des Quecksilberatoms Wasserstoffmoleküle zu zerlegen vermag.

Die metastabilen Quecksilberatome werden aus den instabilen durch Zusammenstöße mit Stickstoffmolekülen hergestellt. Zur Beobachtung gelangen die Druckänderungen des Gemisches von Quecksilberdampf, Wasserstoff und Stickstoff, die infolge optischer Anregung der Quecksilberatome eintreten.

Die durch die metastabilen Atome tatsächlich hervorgerufene Zerfallsgeschwindigkeit des Wasserstoffs erweist sich, wie wegen der langen Lebensdauer des Anregungszustandes $2\,{}^3P_0$ erwartet wurde, als durchaus

[1]) Boehm und Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **119**, 385, 1926.
[2]) Bonhoeffer und Loeb, ZS. f. phys. Chem. **119**, 474, 1926.
[3]) van der Lingen und Wood, Astrophys. Journ. **54**, 149, 1921.

verschieden von derjenigen, welche die Atome des $2\,{}^3P_1$-Zustandes entstehen lassen. Die Empfindlichkeit des $2\,{}^3P_0$-Zustandes gegen Wasserstoff kann daraus als nahe gleich der des $2\,{}^3P_1$-Zustandes entnommen werden.

Den Herren Assistenten des Instituts, zumal Herrn Dr. Cario, möchte ich für manchen guten Rat zu dieser Arbeit bestens danken. Insbesondere fühle ich mich aber Herrn Prof. Franck, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für sein stets förderndes Interesse zu ständiger Dankbarkeit verpflichtet.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, Mai 1926.

# Über einige allgemeinere Regelmäßigkeiten der optischen Spektren.

Von **Karl Bechert** (zurzeit in Madrid) und **M. A. Catalán** (Madrid).

(Eingegangen am 4. Mai 1926.)

**§ 1. Beziehung zwischen den Aufspaltungen von Termen gleicher $k$-Anordnung in beliebigem Bogenspektrum und Funkenspektrum des in der Horizontalreihe des periodischen Systems folgenden Elements, Beispiele. § 2. Die Abweichungen von der Intervallregel erfolgen bei solchen einander entsprechenden Termen im selben Sinn. § 3. Bei einander entsprechenden Termen verschiedener Multiplizität, aber desselben Spektrums, wachsen die $\Delta \nu$ wie $1/r$ an, wenn bei beiden Multiplizitäten Aufspaltungen zwischen denselben $j$ verglichen werden; diese Regel kann keinen weiteren Geltungsbereich haben als die Intervallregel von Landé, Beispiele. § 4. Bemerkung über die Aufspaltungen von Termen derselben Konfiguration und Multiplizität, aber verschiedener $l$-Werte.**

In dieser Arbeit versuchen wir aus der Heisenbergschen[1]) $l$-Klassifikation, insbesondere aus dem Gedanken, daß in komplizierten Spektren mehrere $l$-Terme zu einer $k$-Anordnung gehören können, Schlüsse auf die Größe der Aufspaltung von Spektraltermen zu ziehen; es ergeben sich dabei Beziehungen zwischen den $\Delta \nu$ eines Bogenspektrums und denjenigen des Funkenspektrums, das zum nachfolgenden Element in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems gehört. Desgleichen werden wir eine Relation zwischen den $\Delta \nu$ verschiedener Multiplizitäten desselben Spektrums angeben können.

§ 1. Bei der Untersuchung komplizierter Spektren, namentlich der Elemente der Eisenreihe, fanden sich in den Niveauschemata auffällige Termgruppierungen, die sich deutlich nach Multiplizitäten geordnet aneinander schlossen und damit eine nahe innere Verwandtschaft anzeigten[2]). Russell und Saunders[3]) haben in ihrer Ca-Arbeit zuerst versucht, eine Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung zu geben, die ihnen in den sogenannten „gestrichenen“ und „zweigestrichenen“ Termen der Erdalkalispektren entgegentrat. Heisenberg lieferte dann mit der Einführung einer neuen Quantenzahl das theoretische Rüstzeug, das bei der Ordnung verwickelter Spektren bereits gute Dienste getan hat; die Klassifikation

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **32**, 841, 1925.

[2]) O. Laporte, ebenda **23**, 135, 1924; M. A. Catalán, Bayr. Akad. 7. Februar 1925; K. Bechert und M. A. Catalán, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925; K. Bechert, Ann. d. Phys. **77**, 537, 1925.

[3]) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925 (Januar, Nr. 1).



nach $l$-Werten und damit die Zuteilung einer ganzen Gruppe von Termen zu einer einzigen Elektronenanordnung scheint der natürliche theoretische Ausdruck für den empirischen Sachverhalt zu sein.

Wir sprechen hier nur von Spektren oder, besser, nur von Termen, für welche Heisenbergs Schema III eine passende Beschreibung gibt. Wir nehmen ein beliebiges Spektrum irgendwelcher Ionisationsstufe vor und betrachten eine solche Gruppe von Termen, von denen wir gerade sprachen, nämlich Terme, die aus einer einzigen $k$-Anordnung entspringen, aber sich nach $l$ und $r$ voneinander unterscheiden. Im Spektrum irgend eines anderen neutralen oder ionisierten Atoms, bei dem dieselbe $k$-Anordnung vorkommen kann, werden dieselben $l$-Terme ebenfalls auftreten; es ist zu vermuten, daß in den verschiedenen Spektren unter diesen $l$-Termen eine gewisse Verwandtschaft bestehen bleibt, weil sie ja jedesmal derselben Elektronenkonfiguration entstammen, vorausgesetzt natürlich, daß eine Einteilung nach $l$-Werten der Struktur der Termgruppe überhaupt noch angemessen ist.

Diese Bemerkung ist nichts anderes als eine Anwendung des Verschiebungssatzes von Kossel und Sommerfeld[1]) auf komplizierte Spektren, in etwas veränderter Fassung; wir haben den Satz insofern geändert, als wir eine Verwandtschaft in verschiedenen Spektren nur für Terme derselben Elektronenanordnung erwarten, dagegen keineswegs als sicher annehmen wollen, daß Terme irgend einer anderen Konfiguration beim Übergang zu anderen Spektren ihre Eigenschaften in gleicher Weise ändern müßten wie die Terme der ersten. In der Tat zeigen Terme verschiedener Konfiguration oft wesentlich verschiedenes Verhalten, wie namentlich die Analyse der Spektren der Fe-Reihe gelehrt hat[2]).

$l$-Terme, die zu verschiedenen Spektren und zur selben $k$-Anordnung gehören, haben wir stets vor uns, wenn wir das Bogenspektrum eines Elements mit dem Funkenspektrum des in der Horizontalreihe des periodischen Systems nachfolgenden Elements vergleichen. Wenden wir also unsere Überlegungen auf die $\Delta\nu$ von solchen Termen an, so werden wir vermuten, daß die Aufspaltungen im Bogen zu den korrespondierenden im Funken in einem Verhältnis stehen, das für alle anderen Terme derselben

---

[1]) W. Kossel und A. Sommerfeld, Verh. D. Phys. Ges. **21**, 240, 1919.

[2]) Einen schlagenden Beweis dafür, wie sehr sich z. B. die Bindungsfestigkeit zweier $k$-Anordnungen ändern kann, geben die Terme $3_3$, $4_2$ und $4_1 4_2$ des Ca und $Sc^+$: bei Ca liegt $4_1 4_2$ viel tiefer als $3_3 4_2$, bei $Sc^+$ viel höher als $3_3 4_2$; vgl. auch die bekannte Überschiebung des Terms $3_3$ über den Term $4_2$ beim Übergang von K zu $Ca^+$ (siehe Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., S. 559, Fig. 112). Vgl. auch die folgenden Beispiele.

Konfiguration ungefähr das gleiche bleibt. Derselbe Schluß gilt natürlich auch für den Vergleich einer Termgruppe mit der entsprechenden irgend eines Funkenspektrums höherer Ordnung mit derselben Elektronenzahl[1].

Beispiele aus bekannten Spektren, nach Horizontalreihen geordnet, mögen illustrieren, wieweit die Aufspaltungsverhältnisse konstant bleiben. Wir schreiben das Termsymbol in der Russell-Saunders schen Bezeichnungsweise[2]) mit der Elektronenkonfiguration an und geben dann das Verhältnis der $\Delta\nu$, und zwar stets das der Funken- zur Bogenaufspaltung. Infolge der Abweichungen von der Intervallregel, auf die wir sogleich zu sprechen kommen (§ 2), schwanken die Verhältnisse oft ein wenig für die einzelnen Aufspaltungen eines $l$-Terms; es ist immer ein mittlerer Wert für den ganzen Term genommen worden, weil die ausführliche Aufführung aller Verhältnisse zu viel Platz in Anspruch nähme. Es erübrigt sich noch zu bemerken, daß die Regelmäßigkeit, die wir hier erwarten, nicht viel weiter reichen kann, wie die Landésche Intervallregel.

## 2. Horizontalreihe (1. kleine Periode).

N—$O^+$. $^2P$ (Konfiguration jedenfalls in beiden Spektren gleich, vermutlich $1 \times 2_1$, $4 \times 2_2$) 1 : 0,46

$^4\overline{P}$ $(4 \times 2_2, 3_2)$ 1 : 0,41, $^4D$ $(4 \times 2_2, 3_2)$ 1 : 0,41,

$^4F$ $(4 \times 2_2, 3_3)$ 1 : 0,40 (hier schwanken die $\Delta\nu$-Verhältnisse ungewöhnlich stark, so daß der angegebene Wert keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben kann); für

$^4\overline{D}$ gilt in beiden Spektren die Intervallregel nicht.

$^4P$ $(4 \times 2_2, 3_3)$ 1 : 0,43

Aus unseren vorigen Darlegungen geht hervor, daß wir nur die Terme $4 \times 2_2$, $3_2$ unter sich, ebenso nur die $4 \times 2_2$, $3_3$ unter sich als vergleichbar ansehen.

(Literatur: N, C. C. Kiess, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, Nr. 1, Juli 1925; $O^+$, A. Fowler[3]), Proc. Roy. Soc. (A) **110**, 476, 1926.)

---

[1]) In Analogie zu den Röntgenspektren werden die Aufspaltungen nach einem $Z^4_{\text{eff.}}$-Gesetz anwachsen, wenn man von einem Spektrum zum Funkenspektrum höherer Ordnung übergeht.

[2]) H. N. Russell und F. A. Saunders, l. c.

[3]) A. Fowler bemerkt in seiner $O^+$-Arbeit ebenfalls, daß die $O^+$- und N-Aufspaltungen oft im gleichen Verhältnis zueinander stehen. Desgleichen hat Fowler bei den Abweichungen von der Intervallregel im N- und $O^+$-Spektrum festgestellt, daß sie im gleichen Sinne erfolgen, worauf wir in § 2 ausführlich eingehen werden. Was uns hier allgemein interessiert, ist, daß diese Regelmäßigkeiten sich fast immer finden lassen, wenn man Terme vergleicht, die im Sinne Heisenbergs einander entsprechen. Es mag hinzugefügt werden, daß wir diese Regelmäßigkeiten bereits gefunden hatten, bevor wir Fowlers Arbeit kennenlernten.

4. Horizontalreihe (1. große Periode).

K—Ca⁺. Trotzdem es in diesen beiden Spektren keine $l$-Gruppen und also auch keine vergleichbaren Terme gibt, schreiben wir doch das Verhältnis für zwei Terme, $4_2$ und $3_3$, an, eben um zu zeigen, daß es für nicht vergleichbare Terme verschieden ausfällt.

$^2P$ $(4_2)$ 1 : 0,26; $^2D$ $(3_3)$ 1 : 0,04.

(A. Fowler, Report on series in line spectra.)

Ca—Sc⁺. $^3D$ $(3_3\,4_1)$ 1 : 0,20,

$^3P$ $(3_3\,4_2)$? Der Term $^3P$ des $Sc^+$ hat zwischen $^3P_2$ und $^3P_1$ eine viel zu große Aufspaltung, für die kleinere ergibt sich 1 : 0,32 in Übereinstimmung mit den folgenden Werten:

$^3\overline{D}$ $(3_3\,4_2)$ 1 : 0,28; $^3F$ $(3_3\,4_2)$ hat im Ca schlechte Intervallbeziehung; die Differenz zwischen $^3F_4$ und $^3F_3$ gibt 1 : 0,33.

$^3P$ $(4_1\,4_2)$ 1 : 0,46.

Wir weisen nochmals darauf hin, daß nur die Terme gleicher $k$-Anordnung unserer Meinung nach verglichen werden dürfen, also hier nur $3_3\,4_2$, $^3P$, $^3\overline{D}$, $^3F$.

Ca, Russell-Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 54, 1925; Sc⁺, M. A. Catalán, An. Soc. Esp. **20**, 606, 1922; **22**, 497, 1924.

Sc—Ti⁺. Für die Dubletterme läßt sich keine eindeutige Zuordnung von Bogen zu Funken angeben, wohl aber für die Quartetterme.

$^4F$ $(2 \times 3_3, 4_1)$ 1 : 0,40;

$^4D$ $(2 \times 3_3, 4_2)$ 1 : 0,36, $^4\overline{F}$ $(2 \times 3_3, 4_2)$ 1 : 0,38, $^4G$ $(2 \times 3_3, 4_2)$ 1 : 0,40. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß die Aufspaltungen selbst ihrer Größe nach bei $^4D$, $^4\overline{F}$, $^4G$ $(2 \times 3_3, 4_2)$ ganz verschieden sind; dennoch wachsen sie von Bogen zu Funken ungefähr im gleichen Verhältnis an.

(Sc, M. A. Catalán, An. Soc. Esp. Fis. Quim. **21**, 464, 1923; Ti⁺, Meggers-Kiess-Walters, Journ. Opt. Soc. Am. **9**, 355, 1924.)

Ti—V⁺. $^5F$ $(3 \times 3_3, 4_1)$ 1 : 0,51; $^3F$ $(3 \times 3_3, 4_1)$ 1 : 0,53.

Die übrigen zwei tiefen Tripletterme $^3F$, $^3P$ entsprechen sich nicht und geben auch nicht übereinstimmende Werte.

$^5D$ $(2 \times 3_3, 4_1, 4_2)$ 1 ; 0,48; $^5\overline{F}$ $(2 \times 3_3, 4_1, 4_2)$ 1 : 0,53; im $V^+$ sind nur zwei Niveaus dieses $^5F$-Terms bekannt; $^5G$ $(2 \times 3_3, 4_1, 4_2)$ 1 : 0,46. Die übrigen Terme lassen sich nicht sicher einander zuordnen.

(Ti, C. C. Kiess und H. K. Kiess, Journ. Opt. Soc. Am. **8**, 607, 1924; V⁺, W. F. Meggers, ZS. f. Phys. **33**, 509, 1925.)

V—Cr⁺. $^6D$ $(4 \times 3_3, 4_1)$ 1 : 0,59; $^4D$ $(4 \times 3_3, 4_1)$ 1 : 0,61. Zuordnung unsicher bei den übrigen Termen.

(V, K. Bechert und L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **31**, 145, 1925; Cr⁺, Meggers-Kiess-Walters, Journ. Opt. Soc. Am. **9**, 355, 1924.)

Cr—Mn⁺. Termzuordnung zweifelhaft.

Mn—Fe⁺. $^6D$ $(6 \times 3_3, 4_1)$ 1 : 0,60; $^4D$ $(6 \times 3_3, 4_1)$ 1 : 0,59;

$^6\overline{D}$ $(6 \times 3_3, 4_2)$ 1 : 0,59; $^6F$ $(6 \times 3_3, 4_2?)$ 1 : 0,74; $^6F$ gehört möglicherweise nicht zur angegebenen Konfiguration; $^4P$ $(6 \times 3_3, 4_2)$ 1 : 0,60.

(Mn, M. A. Catalán, Phil. Trans. (A) **223**, 127, 1922 und An. Soc. Esp. Fis. Quim. **21**, 321, 1923; E. Back, ZS. f. Phys. **15**, 206, 1923; Fe⁺, Meggers-Kiess-Walters, l. c.; M. A. Catalán, Bayr. Akad. 7. Febr. 1925, S. 20.)

5. **Horizontalreihe** (2. große Periode).

Sr—$Y^+$. Die $Y^+$- und teilweise auch die Sr-Terme folgen der Intervallregel nur mehr qualitativ; der ungefähre Wert des Verhältnisses für die Terme $4_3\,5_2$, $^3F\;^3\overline{D}\;^3P$ scheint 1 : 0,27 zu sein; der tiefliegende $^3D$-Term ($4_3$, $5_1$) gibt eine ähnliche Proportion.
(Sr, Russell-Saunders, l. c.; $Y^+$, Meggers, Journ. Wash. Acad. **14**, 419, 1924.)

Wie man sieht, gilt unsere Regel nur angenähert und wir halten es für durchaus möglich und sogar wahrscheinlich, daß man nicht nur beträchtliche Abweichungen von derselben finden wird, wenn einmal alle Spektralterme nach Elektronenkonfigurationen mit Sicherheit klassifiziert sein werden. Jedenfalls gibt die Regel oft einen qualitativen Maßstab für die Größe der Aufspaltungen bei der Untersuchung von Funkenspektren.

§ 2. Die Analogie zwischen solchen korrespondierenden Termen, wie wir sie hier betrachten, geht aber noch viel weiter. Für das Verhältnis der Aufspaltungen eines einzigen Terms gibt bekanntlich die Landésche Intervallregel ein ungefähres Maß. Kleinere Abweichungen von dieser Regel sind überaus häufig; bemerkenswerterweise erfolgen sie bei entsprechenden Termen im gleichen Sinn, so daß etwa ein $\Delta\nu$ verglichen mit einem anderen im Bogen wie im Funken[1]) zu klein oder zu groß ausfällt.

Man erkennt die Abweichungen von der Intervallregel leicht, wenn man zwischen den $\Delta\nu$ selbst die Differenzen bildet; wenn die Intervallregel gilt, müssen diese Differenzen für je einen Term alle einander gleich sein. Fast immer aber findet man, daß sie für Bogen und Funken in gleicher Weise entweder wachsen oder abnehmen.

Wir schreiben einige Beispiele zur Erläuterung an. Die Zahlen bedeuten die Differenzen zwischen den $\Delta\nu$; sie sind von $\Delta\nu$ zwischen kleineren $j$ zu solchen zwischen größeren $j$ gebildet.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Mn—$Fe^+$. | $^6D\,(6\times 3_3, 4_1)$ | Mn 48, 53, 60 | | $^6\overline{D}\,(6\times 3_3, 4_2)$ | 35, 32, 22 |
| | | $Fe^+$ 80, 88, 102 | | | 58, 45, 2 |
| | $^4D\,(6\times 3_3, 4_1)$ | Mn 71, 82 | | $^6F\,(6\times 3_3, 4_2\,?)$ | 20, 22, 24, 20 |
| | | $Fe^+$ 122, 148 | | | 28, 31, 30, 20 |
| Ti—$V^+$. | $^5F\,(3\times 3_3, 4_1)$ | Ti 20, 19, 18 | | $^5D\,(2\times 3_3, 4_1, 4_2)$ | 26, 27, —5 |
| | | $V^+$ 39, 39, 35 | | | 52, 42, —140 |
| | | | | $^5G\,(2\times 3_3, 4_1, 4_2)$ | 23, 23, 22 |
| | | | | | 48, 46, 44. |

Die Durchbrechung der Intervallregel kann demnach auf mannigfache Weise geschehen; sie kann bei gleichem $l$ und $r$ ganz verschieden ausfallen, wie $^6D$ und $^6\overline{D}$, Mn—$Fe^+$ zeigen; sie tritt offenbar dann in

[1]) Unter Funkenspektrum ist hier (§ 1, 2) stets das Funkenspektrum des nachfolgenden Elements verstanden; ein Mißverständnis ist bei dieser abgekürzten Ausdrucksweise wohl nicht zu befürchten.

gleicher Richtung auf, wenn außer $r$ und $l$ auch noch die Konfiguration dieselbe ist. Wir haben somit das Resultat gewonnen, daß bei gleichem $j, l, r, k_1 \ldots k_i$ die Abweichungen vom Kosinusgesetz des quasimechanischen Modells wesentlich dieselben sind.

§ 3. Heisenberg hat in seiner bereits erwähnten Arbeit über Multiplettstruktur und Zeemaneffekt eine Formel angegeben[1]), die zur Berechnung der Multiplettaufspaltungen in Zweielektronensystemen benutzt werden kann und die wesentlich auf der Voraussetzung beruht, daß die quasimechanische Wechselwirkungsenergie zwischen Elektronen und Atomrest dem Kosinus der Winkel zwischen den Impulsvektoren proportional sei. Dann enthält der Ausdruck für die quantentheoretische Aufspaltung die Quantenzahl $r$ als gemeinsamen Quotienten. Betrachten wir jetzt Mehrelektronensysteme, so wird diese Eigenschaft für jede Aufspaltung erhalten bleiben, denn der gemeinsame Quotient $r$ rührt einfach daher, daß $j$ nur mit $r$ zusammen im Ausdruck der quasimechanischen Energie vorkommt, und zwar nur in der Verbindung $j^2/r$, die aus dem $\cos(l, r)$ stammt; bei der Integration über $j$ und $l$ und der schließlichen Differenzbildung zwischen verschiedenen $j$ bei gleichem $l, r, k_1 \ldots k_i$ bleibt dann in der Tat $1/r$ als gemeinsamer Faktor stehen.

Daraus läßt sich ein interessanter Schluß ziehen: Halten wir alle Quantenzahlen und charakteristischen Konstanten der Formel fest und lassen wir bloß $r$ variieren, so müssen sich die zugehörigen Aufspaltungen zueinander verhalten wie die umgekehrten „Rumpf“-Quantenzahlen $r$. Damit alle die ebengenannten Bedingungen erfüllt sind, haben wir also eine Aufspaltung zwischen $j$ und $j-1$ bei zwei verschiedenen Termen desselben Spektrums zu vergleichen, wobei $j$ konstant bleibt; die zwei Terme müssen derselben Konfiguration angehören und denselben $l$-Wert haben. Es ist klar, daß diese Bemerkungen nur so lange gelten können, als die Multiplettintervalle der Intervallregel ungefähr folgen.

Wir beginnen wieder mit dem Spektrum des neutralen Stickstoffs:

N, Quartett-Dublett: ${}^4P\,{}^2P$ (2 $P$-Quartett und $P$-Dublett bei C. C. Kiess, l. c)
$j = {}^3/_2, {}^1/_2$;
beobachtetes Intervallverhältnis 1,6 : 4, erwartet 2 : 4
($P'$-Quartett, $a\,P'$-Dublett) $j = {}^3/_2, {}^1/_2$; beobachtet 2,1 : 4,
erwartet 2 : 4.

$O^+$, Quartett-Dublett: ${}^4P\,{}^2P$ ($a\,{}^4p$ und $2\,{}^2p$, Fowler, l. c.) $j = {}^3/_2, {}^1/_2$ 2,3 : 4
erwartet 2 : 4 ($b\,{}^4p$, $3\,{}^2p$) 2,2 : 4
(${}^4p'$, $a\,{}^2p'$) 3,1 : 4
${}^4D\,{}^2D$ (${}^4d$, $a\,{}^2d$) $j = {}^5/_2, {}^3/_2$ 1,9 : 4
${}^4d'$ und $b\,{}^2d'$ geben einen ganz falschen Wert.

[1]) W. Heisenberg, l. c.

Bei Sc ist nicht sicher festzustellen, welche Dubletterme den Quartetts entsprechen.

Ti⁺, Quartett-Dublett: $^4D\,^2D$ ($^4D$, $^2D$, Meggers, Kiess, Walters, l. c.) $j = {}^5/_2, {}^3/_2$ 1,6 : 4
erwartet 2 : 4
$^4F\,^2F$ ($^4F$, $^2F$) $j = {}^7/_2, {}^5/_2$ 2,0 : 4
($^4\overline{F}$, $^2\overline{F}$) 2,2 : 4
$^4G\,^2G$ ($^4G$, $^2G$) $j = {}^9/_2, {}^7/_2$
gibt einen falschen Wert; der Term $^2G$ ist vielleicht auch noch nicht hinreichend sicher eingeordnet.

Ti, Quintett-Triplett: $^5D\,^3D$ (die zwei tiefsten $d$-Terme des Quintett- und Triplettsystems, C. C. Kiess und H. K. Kiess, l. c.)
erwartet 3 : 5

$j = 3,2$ 2,9 : 5
$j = 2,1$ 3,1 : 5,

doch ist bei diesen zwei Termen nicht sicher, ob sie sich wirklich entsprechen.

$^5F\,^3F$ (der tiefste $f$-Term des Quintett- und der zweittiefste des Triplettsystems)

$j = 4,3$ 3,0 : 5
$j = 3,2$ 2,9 : 5.

Diese zwei F-Terme gehören nach Hund[1]) zusammen und erfüllen unsere Regel gut; es gibt im Ti-Spektrum zwei tiefliegende Triplett-$F$-Terme, von denen der andere, den wir hier nicht benutzt haben (der Grundterm des Spektrums), einer ganz anderen Konfiguration als $^5F$ entspringt und in der Tat einen falschen Wert des Verhältnisses liefern würde.

V⁺, Quintett-Triplett: Die zwei tiefliegenden $P$-Terme des Quintett- und Triplettsystems ($^5P$, $^3P$, Meggers, l. c.) stimmen nicht, sie gehören möglicherweise nicht zusammen; auch $^5\overline{P}$ und $^3\overline{P}$ passen nicht.
erwartet 3 : 5

$^5D\,^3D$ ($^5D$, $a\,^3D$) $j = 3,2$ 3,1 : 5
$j = 2,1$ 3,0 : 5. Es ist wohl nicht zu gewagt, zu behaupten, daß $^5D$, $a\,^3D$ zur selben $k$-Anordnung gehören werden, weil sie im richtigen Intervallverhältnis stehen; hier scheint unsere Regel eine Entscheidung zwischen $a\,^3D$ und dem dicht anschließenden Term $b\,^3D$ zu ermöglichen; $b\,^3D$ würde 4,6 : 5 und 6,3 : 5 geben.

$^5F\,^3F$ ($^5F$, $a\,^3F$) $j = 4,3$ 3,1 : 5,
$j = 3,2$ 3,0 : 5. Wir mußten konsequenterweise $a\,^3F$ zum Vergleich mit $^5F$ heranziehen, denn $b\,^3F$ kann seiner Lage nach kaum von derselben Anordnung stammen wie $^5F$; $b\,^3F$ paßt bemerkenswerterweise auch nicht in die Regel. $^5F$ und $a\,^3F$ korrespondieren den Termen $^5F$ und $^3F$ des Ti, die wir soeben besprochen haben ($3 \times 3_3, 4_1$); in § 1 haben wir natürlich auch nur die hier benutzten $^3F$-Terme miteinander verglichen[2]).

---

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 364, 1925.

[2]) Daraus, daß $^5F$, $^3F$ im Ti und V⁺ im Verhältnis 3 : 5 stehen und daß $^5F$ vom Ti zum V⁺ wie 0,51 : 1 anwächst (vgl. § 1), folgt natürlich, daß auch $^3F$ im Verhältnis $\sim$ 0,5 : 1 zunimmt; insofern sind also die Ergebnisse in § 1 nicht ganz von den obigen unabhängig, doch sind solche Fälle selten, aus dem einfachen Grund, weil die Funkenspektren meist recht unvollständig bekannt sind.

$^5\overline{F}$ ist nicht vollständig, doch läßt sich durch Extrapolation aus der einen bekannten Aufspaltung sehen, daß $^5\overline{F}$ und $^3\overline{F}$ sehr wohl zusammengehörige Terme sein können.
$^5G$ und $^3G$ stimmen nicht.

V, Sextett-Quartett: erwartet 4 : 6 — $^6D\,^4\overline{D}$ ($\overline{d}^1$, $\overline{D}^1$, Bechert u. Sommer, l. c.) $j = {}^7/_2, {}^5/_2$ 4,0 : 6
$j = {}^5/_2, {}^3/_2$ 3,9 : 6
$j = {}^3/_2, {}^1/_2$ 3,9 : 6
Es gibt noch eine Reihe von V-Termen, die richtige Intervallverhältnisse zeigen ($\overline{p}^1\,\overline{P}^1$, $d^2\,D^2$, $\overline{f}^2\,\overline{F}^1$), doch scheint uns die $k$-Klassifikation noch nicht sicher genug.

Cr⁺, Sextett-Quartett: erwartet 4 : 6 — $^6P\,^4P$ ($^6P$, $^4P$, Meggers-Kiess-Walters, l. c.) liefern 3,9 : 6
$^6D\,^4D$ ($^6D$, $^4D$) 4,1 : 6 [1]).
$^6F\,^4F$ stimmen nicht.

Cr, Termzuordnung zwischen Quintett- und Septettsystem nur für die $S$-Terme sicher; ein von den Verfassern aufgefundener, nicht veröffentlichter Triplett-$\overline{D}$-Term mit den Aufspaltungen 133,9 und 180,6 gibt einige Übereinstimmung:

Quintett-Triplett: erwartet 3 : 5 — $^5D\,^3D$ ($\overline{d}^b$, $^3\overline{D}$, wegen $\overline{d}^b$ vgl. Catalán, An. Soc. Esp. **21**, 84, 1923) 3,6 : 5 und 4,4 : 5.

Mn⁺, Termzuordnung unbekannt.

Mn, die zwei ersten $P$-Terme des Oktett- und Sextettsystems erfüllen die Regel nicht.

Sextett-Quartett: erwartet 4 : 6 — $^6P\,^4P$ ($H_{1,2,3}$, $^4P$, Catalán, l. c.; Back, l. c.) stimmen nicht.
$^6D\,^4D$ ($A_{1,2,3,4,5}$, $^4D$) 4,0 : 6; ($E_{1,2,3,4,5}$, $^4\overline{D}$) 3,8 : 6;
$^6F\,^4F$ ($G_{1,2,3,4,5,6}$, $^4F$) stimmen nicht; $^6F$ paßte auch nicht in die Gesetzmäßigkeit des § 1.

Fe⁺, Sextett-Quartett: erwartet 4 : 6 — $^6D\,^4D$ [$^6D$ (Grundterm von Fe⁺), $^4D$, Meggers-Kiess-Walters, l. c. und M. A. Catalán, Bayr. Akad. 7. Februar 1925, S. 20] 4,0 : 6 [1]).

Fe, Septett-Quintett: erwartet 5 : 7 — $^7P\,^5P$ ($\pi$, $p^1$, O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 133, 1924 und **26**, 1, 1924) 5,5 : 7;
$^7D\,^5D$ ($\overline{\delta}$, $\overline{d}^1$) 5,4 : 7; ($\delta\, d^2$) 5,1 : 7;
$^7F\,^5F$ ($\varphi$, $f^1$) stimmen nicht; die Aufspaltungen von $^7F$ sind auffällig klein, wie schon Walters [2]) bemerkt hat.

Quintett-Triplett: erwartet 3 : 5 — $^5P\,^3P$ ($p^2$, $P^1$) 3,0 : 5;
$^5D\,^3D$ ($\overline{d}^2$, $\overline{D}^0$) 4,1 : 5; ($\overline{d}^3\,\overline{D}^1$) 2,7 : 5
$^5F\,^3F$ ($\overline{f}^1$, $\overline{F}^1$) 3,1 ; 5; ($f^2$, $F^0$) 3,1 : 5; ($f^3\,F^1$) 2,6 : 5;
$^5G\,^3G$ ($\overline{g}^1$, $\overline{G}^1$) gehören höchstwahrscheinlich nicht zusammen.

Co, Sextett-Quartett: erwartet 4 : 6 — $^6D\,^4d$ ($\delta^1$, $d^1$, M. A. Catalán und K. Bechert, ZS. f. Phys. **32**, 336, 1925) 4,0 : 6;
$^6F\,^4F$ ($\overline{\varphi}^1$, $\overline{f}^1$) passen nicht, auffallend schlechte Intervallverhältnisse bei beiden Termen; ($\varphi^1$, $f^3$) 4,5 : 6
$^6G\,^4G$ ($\gamma^1$, $g^1$) 3,7 : 6.

Quartett-Dublett: erwartet 2 : 4 — $^4D\,^2D$ ($d^2$, $D^1$) 2,2 : 4; ($d^3$, $D^2$) 2,5 : 4;
$^4F\,^2F$ ($\overline{f}^1$, $\overline{F}^1$) 2,4 : 4; ($\overline{f}^2$, $\overline{F}^1$) 2,5 : 4; $\overline{f}^3\,\overline{F}^2$) 2,3 : 4;
$^4G\,^2G$ ($g^2$, $G^1$) 2,7 : 4; ($g^3$, $G^2$) 3,1 : 4.
Durchbrechungen der Intervallregel sind im Co-Spektrum bereits ziemlich häufig.

---

[1]) Dieses Verhältnis ist nicht unabhängig im Sinne der vorigen Anmerkung.
[2]) F. M. Walters, Journn. Opt. Soc. Amer. **8**, 245, 1924.

Ni, Quintett-Triplett: erwartet 3 : 5 — Es stimmt vollkommen zu unserer Erwartung, daß im Ni-Spektrum unsere Regel fast ganz versagt, denn die $\Delta\nu$ des Ni folgen der Intervallproportion oft nicht einmal mehr quantitativ (vgl. K. Bechert und L. A. Sommer, Bayr. Akad., 7. Februar 1925; Ann. Phys. **77**, 351, 1925; K. Bechert, ebenda, S. 537, 1925.)
$^5D\,^3D$ ($\delta^1, d^1$) passen nicht;
$^5F\,^3F$ ($\varphi^1, f^2$) 4,0 : 5;
$^5G\,^3G$ ($\gamma^1, g^1$) gibt mit der Aufspaltung $^3G_4 - {}^3G_3$ 3,1 : 5 (die andere Aufspaltung $^3G_5 - {}^3G_4$ ist viel zu klein).

Wir haben somit die Regel an dem ganzen zurzeit verfügbaren Material geprüft[1]) und können behaupten, daß dieses „Multiplizitäts-Intervallgesetz" in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle mit beträchtlicher Genauigkeit gilt. An einigen Beispielen konnten wir zeigen, daß unsere Regel eine Entscheidung zwischen einander naheliegenden Termen gleicher Multiplizität liefert und dürfen hoffen, daß sie für die Zuordnung von $k$-Werten zu Spektraltermen weiterhin von Nutzen sein wird, ganz abgesehen von dem rein praktischen Vorteil, den sie dem Spektroskopiker bei der Aufsuchung von Multiplettermen bietet.

§ 4. Zum Schlusse erwähnen wir noch, daß wir bei den $\Delta\nu$ von Termen gleicher Anordnung und Multiplizität, aber verschiedenen l-Wertes im selben Spektrum keine sehr ausgeprägte Regelmäßigkeit fanden. Man sieht zwar, daß die Aufspaltungen oft ungefähr wie $1/l$ anwachsen, wenn man Werte zwischen gleichen $j$ vergleicht — was der Natur der Sache angemessen sein dürfte —, doch kommen ganz auffällige Ausnahmen vor. Man sieht ja auch, daß ein Faktor $1/l$ wohl nur bei der Annahme des Kosinusgesetzes zwischen $l$ und $r$ entsteht, wenn die Beiträge der $k_i$-Vektoren zur Wechselwirkungsenergie gar nicht in Betracht gezogen werden, was sicher eine ganz grobe Vernachlässigung ist. Rechnet man genauer, so resultieren, wie Heisenberg zeigte, bereits für Zweielektronensysteme Formeln, die im allgemeinen nicht sehr einfache Abhängigkeit der $\Delta\nu$ von den $l$ erwarten lassen.

Dem International Education Board sind wir für die Gewährung eines Stipendiums für einen von uns (B.) zu tiefem Danke verpflichtet.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones físicas, Januar bis April 1926.

[1]) Für Mo ist die Zuordnung von Septett- zu Quintettermen nicht eindeutig bekannt; bei vielen anderen Spektren sind eingehende Angaben mehrerer Multiplizitäten zwar angekündigt, aber noch nicht veröffentlicht worden.

# Das Neon- und Heliumspektrum im äußersten Ultraviolett.

Von **H. B. Dorgelo** und **J. H. Abbink** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 9. Mai 1926.)

In dieser Zeitschrift[1]) wurden bereits von G. Hertz die ersten Resultate seiner Untersuchungen des Neonspektrums im äußersten Ultraviolett besprochen. Durch die Aufnahme der Resonanzlinien des Neons wurde eindeutig festgestellt, daß nach den Kombinationsregeln das Grundniveau des Neons ein einfaches $p$-Niveau mit der inneren Quantenzahl $J = {}^1/_2$ ist. Aus theoretischen Betrachtungen wurde dies von S. Goudsmit[2]) und P. Jordan[3]) vorausgesagt im Anschluß an die Untersuchungen von K. W. Meissner[4]) und dem einen von uns[5]). Seitdem sind von Hertz auch noch die Resonanzlinien des Argons, Kryptons und Xenons aufgenommen worden. Die betreffenden Resultate sind aber noch nicht publiziert worden.

Nach dem Ausscheiden von Prof. Hertz aus dem hiesigen Laboratorium haben wir diese Untersuchungen fortgesetzt. An erster Stelle haben wir versucht, außer den Resonanzlinien auch die höheren Linien des Neons aufzunehmen. Wir haben ferner einige Aufnahmen des Heliumspektrums im äußersten Ultraviolett gemacht.

Der benutzte Vakuumspektrograph war derselbe, welcher bereits von G. Hertz in dieser Zeitschrift beschrieben wurde.

Da in einem Niederspannungsbogen und in einer positiven Neonsäule die höheren Niveaus nur sehr schwach angeregt werden, sind diese Lichtquellen weniger zur Aufnahme höherer Linien geeignet. Als Lichtquelle haben wir eine Glimmlichtentladung benutzt. Der Druck in dem Entladungsraum war ungefähr 5 mm, im Spektrographenraum etwa 25 mal kleiner. Die Stromstärke war 6 mA, das benutzte Gas ein Neon-Helium-Gemisch (30 Proz. He).

In der folgenden Tabelle geben wir in der ersten vertikalen Spalte die Wellenlängen der von uns gefundenen Neonlinien wieder. In der

---

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 933, 1925. Siehe auch Physica **5**, 189, 1925.
[2]) S. Goudsmit, Physica **5**, 70, 1925; ZS. f. Phys. **32**, 11, 1925.
[3]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **31**, 877, 1925.
[4]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.
[5]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.

zweiten Spalte findet man die von Lyman und Saunders [1]) publizierten Werte der Wellenlängen dieser Linien und in der dritten die Serienbezeichnung der Linien.

| Wellenlänge Dorgelo-Abbink | Wellenlänge Lyman-Saunders | Serienbezeichnung |
|---|---|---|
| 743,74 ± 0,1 | 743,78 | $1p - 2s_4$ |
| 735,97 ± 0,1 | 735,95 | $1p - 2s_2$ |
| 629,76 ± 0,1 | 629,80 | $1p - 3s_4$ |
| 626,82 ± 0,1 | 626,79 | $1p - 3s_2$ |
| 619,09 ± 0,1 | 618,92 | $1p - 3d_5$ |
| 618,63 ± 0,1 | — | $1p - 3d_2$ |
| 615,59 ± 0,1 | 615,62 | $1p - 3s_1'$ |
| 602,69 ± 0,1 | 602,78 | $1p - 4s_4$ |
| 600,03 ± 0,1 | 600,08 | $1p - 4s_2$ |
| 598,77 ± 0,1 | 598,88 | $1p - 4d_{2,5}$ |
| 595,83 ± 0,1 | 595,92 | $1p - 4s_1'$ |
| 591,70 ± 0,1 | 591,85 | $1p - 5s_4$ |
| 589,84 ± 0,1 | 589,9 | $1p - 5s_2, d_2$ |

Die Schärfe der Spektrallinien war so gut, daß die beiden Linien 619,09 Å und 618,63 Å sehr deutlich getrennt sind.

Auf unseren Aufnahmen mit dem Neon-Helium-Gemisch waren immer die $1p - ms_2$-Linien stärker als die $1p - ms_4$-Linien. Nun sind die $s_2$- und $s_4$-Niveaus von Landé durch dieselbe innere Quantenzahl $J = 3/2$ charakterisiert. Nach den Intensitätsregeln [2]) würde man, wenn die $1p - ms_2$- und die $1p - ms_4$-Linien gleichartige Linien wären, erwarten, daß die $1p - ms_2$- und $1p - ms_4$-Linien dieselbe Intensität hätten. Dies ist aber nicht der Fall.

S. Goudsmit [3]) und F. Hund [4]) haben jedoch darauf hingewiesen, daß der Grundterm des Neons einem $^1S_0$-Term und die $s_2$-, $s_3$-, $s_4$-, $s_5$-Terme den $^1P_1$-, $^3P_0$-, $^3P_1$-, $^3P_2$-Termen analog sind. Nach dieser Auffassung sind die $1p - ms_2$-Linien und die $1p - ms_4$-Linien nicht gleichartig, die $1p - ms_2$-Linien haben den Charakter von Singulettlinien, die $1p - ms_4$-Linien von Interkombinationslinien. Dann brauchen aber die Linien $1p - ms_2$ und $1p - ms_4$ auch nicht dieselbe Intensität zu haben.

[1]) Th. Lyman und F. A. Saunders, Nature **116**, 358, 1925; Phys. Rev. **25**, 886, 1925.
[2]) H. C. Burger und H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.
[3]) S. Goudsmit, ebenda **32**, 794, 1925.
[4]) F. Hund, ebenda **33**, 345, 1925.



Sehr merkwürdig ist jedoch (auch Lyman und Saunders bemerkten dies), daß auf den Aufnahmen von Helium mit nur sehr geringen Spuren Neon das Intensitätsverhältnis der beiden Neonresonanzlinien $1p - 2s_2$ und $1p - 2s_4$ ganz anders war. In diesem Falle war nicht die Linie $1p - 2s_2$ die stärkere, sondern gerade die andere Linie $1p - 2s_4$. Bemerkenswert ist dabei, daß in diesem Falle von den höheren $1p - 3s_2$- und $1p - 3s_4$-Linien die Linie $1p - 3s_2$ wieder die stärkere ist.

Auf unseren Heliumaufnahmen fanden wir weiter die folgenden Heliumlinien:

$584{,}33 \pm 0{,}1$ Å ($1S - 2P$), $537{,}08 \pm 0{,}1$ Å ($1S - 3P$) und $522{,}17 \pm 0{,}1$ Å ($1S - 4P$). Lyman[1]) gibt noch eine ziemlich starke Linie $600{,}3 \pm 0{,}6$ Å mit diffusem Charakter an, welche unter bestimmten Bedingungen eine kontinuierliche Verbreiterung nach der Seite der großen Wellenlängen hin zeigt. Auch auf unseren Aufnahmen kommt eine ähnliche, ziemlich starke Linie 600,03 Å vor.

Mit Vorbehalt interpretiert Lyman diese Linie als korrespondierend mit Übergängen des Heliumatoms aus dem $2S$-Niveau nach dem $1S$-Niveau, also mit einem sogenannten verbotenen Übergang.

Nun liegt diese Linie 600,03 Å innerhalb der Meßgenauigkeit auf derselben Stelle wie die Neonlinie $1p - 4s_2$.

Wir halten es deshalb nicht für unwahrscheinlich, daß die genannte Linie 600,03 Å die $1p - 4s_2$-Linie des Neons ist, welche angeregt wird durch Stöße zweiter Art mit den metastabilen $2S$-Zuständen des Heliums (obgleich sehr schwach, befinden sich auf unseren Heliumaufnahmen auch die übrigen obengenannten Neonlinien von 743 Å bis 598 Å). Da die Energie des angeregten $4s_2$-Zustands des Neons so gut wie gleich der des metastabilen $2S$-Zustands des Heliums ist, so wird nach den Betrachtungen von J. Franck[2]) über den Wirkungsquerschnitt bei atomaren Stoßprozessen diese Übertragung der Energie des metastabilen $2S$-Zustands des Heliums an die Neonatome sehr leicht auftreten.

Wenn man weiter bedenkt, daß im allgemeinen die Lebensdauer der metastabilen Atomzustände ziemlich groß ist[3]), so daß die Wahr-

[1]) Th. Lyman, Nature **110**, 278, 1922; Astrophys. Journ. **60**, 1, 1924.

[2]) J. Franck, Naturw. **14**, 211, 1926.

[3]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 429, 1925; ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925. Noch nicht publizierte Messungen des einen von uns über die Lebensdauer der metastabilen Zustände des Argons bei Zimmertemperatur ergaben für die Lebensdauer des $s_5$-Zustands des Argons etwa $1/75$ Sek. (also einen noch größeren Wert als bei Neon).

scheinlichkeit eines Zusammenstoßes eines He-Atoms in dem metastabilen Zustand mit einem Neonatom (selbst bei sehr geringen Spuren des Neons im Helium) groß ist, so ist ein eventuelles Auftreten der Neonlinie $1p - 4s_2$ mit vergrößerter Intensität sehr gut möglich.

Nach dieser Auffassung der Erregungsweise der Linie 600,03 Å muß man erwarten, daß auch die Linien im sichtbaren Teile des Spektrums, welche mit Übergängen des Leuchtelektrons aus dem $4s_2$-Niveau des Neons in einer positiven Säule mit Helium (mit geringen Spuren Neon), eine relativ stärkere Intensität haben als dieselben Linien in einer gewöhnlichen Neonsäule. Tatsächlich ist das auch der Fall. Während z. B. in einer Neonsäule (mit 5 Proz. Helium) die beiden Neonlinien 5433,652 Å ($2p_{10} - 4s_2$) und 5662,553 Å ($2p_{10} - 4s_4$) ungefähr gleich stark sind, ist in einer Heliumsäule (mit nur sehr wenig Neon) die erste Linie viel stärker als die zweite.

Im allgemeinen treten verschiedene höhere Linien des Neons in einer positiven Heliumsäule (mit sehr wenig Neon) relativ viel stärker auf als dieselben Linien in einer gewöhnlichen Neonsäule.

Im Hinblick auf die interessante Wechselwirkung zwischen den metastabilen Heliumatomzuständen und den Neonatomen hoffen wir dies näher quantitativ zu verfolgen.

Aus den obenstehenden Betrachtungen folgt auch, daß die Lebensdauer der angeregten metastabilen $2S$-Zustände des Heliums durch Hinzufügung kleiner Spuren Neon zum Helium stark beeinflußt werden muß.

Lyman gibt weiter noch eine Linie 591,56 Å, welche als eine $0S - 1\pi$ ($1S - 2p$)-Linie gedeutet wird. Faßt man nach S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck[1]) das Heliumspektrum einem Erdalkalispektrum analog auf, so würde die von Lyman gegebene He-Linie als eine Interkombinationslinie des Singulett-Triplettsystems des Heliums zu deuten sein. Auf unseren Heliumaufnahmen kommt diese Linie aber nicht vor, dagegen finden wir auf den Neonaufnahmen eine schwache Linie 591,7 Å (Lyman gibt dafür 591,85 Å).

Zusammenfassung. Das Spektrum einer Neon- und einer Helium-Glimmlichtentladung wurde im äußersten Ultraviolett untersucht. Die folgenden Neonlinien wurden gefunden:

743,74 Å ($1p - 2s_4$), 735,97 Å ($1p - 2s_2$), 629,76 Å ($1p - 3s_4$), 626,82 Å ($1p - 3s_2$), 619,09 Å ($1p - 3d_5$), 618,63 Å ($1p - 3d_2$), 615,59 Å ($1p - 3s_1'$), 602,69 Å ($1p - 4s_4$), 600,03 Å ($1p - 4s_2$), 598,77 Å

[1]) S. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck, Physica 5, 266, 1925.

($1p - 4d_{2,5}$), 595,83 Å ($1p - 4s_1'$), 591,70 Å ($1p - 5s_4$), 589,84 Å ($1p - 5d_3/5s_2$).

Bei den Aufnahmen des Neons (mit nur wenig Helium) waren die $1p - ms_2$-Linien stärker als die $1p - ms_4$-Linien. Jedoch ist die $1p - 2s_4$-Linie des Neons stärker als die $1p - 2s_2$-Linie, wenn man als Lichtquelle eine Entladung in Helium mit nur geringen Spuren Neon benutzt.

Die folgenden Heliumlinien wurden gefunden: 584,33 Å ($1S - 2P$), 537,08 Å ($1S - 3P$) und 522,17 Å ($1S - 4P$). Die auch von Lyman gegebene Linie 600,03 Å wird gedeutet als die Neonlinie $1p - 4s_2$, welche durch Stöße zweiter Art mit den metastabilen $2S$-Zuständen des Heliums angeregt wird.

Eindhoven, Phys. Laborat. d. Philips' Glühlampenfabriken.

# Über die Entscheidung zwischen Ionengitter und Atomgitter auf röntgenspektroskopischem Wege.

Von **A. E. van Arkel** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 10. Mai 1926.)

Durch Vergleichung der Intensitäten von benachbarten Interferenzlinien in Röntgenaufnahmen wird man nur dann das Verhältnis der Streuvermögen der Atome in der durchstrahlten Verbindung richtig bestimmen können, wenn man die räumliche Ausdehnung der Atome vernachlässigen kann. Bei den leichteren Atomen wird dies sicher nicht zulässig sein: in diesem Falle wird das Verhältnis eine Funktion der Reflektionswinkel sein: den richtigen Wert findet man, wenn man aus den gefundenen Werten den Wert für den Reflektionswinkel Null extrapoliert. Erst aus diesem Wert kann man schließen, ob das Gitter aus Ionen oder Atomen aufgebaut ist.

Allgemein wird jetzt angenommen, daß in Verbindungen wie KCl, $CaF_2$, MgO und anderen binären Halogeniden und Oxyden das Gitter aus Ionen aufgebaut ist. Viel weniger Sicherheit hat man aber schon, wenn man zu den mehrwertigen Verbindungen wie z. B. Nitriden und Carbiden übergeht.

So glaubt z. B. Ott[1]) auf Grund von Intensitätsmessungen an Debye-Scherrer-Aufnahmen mit Bestimmtheit schließen zu können, daß bei Aluminiumnitrid nicht Ionen, sondern Atome die Bausteine des Gitters sind. Zu ähnlichen Resultaten kommt Becker[2]) für die Verbindung Titannitrid; auch hier stimmen die Intensitäten besser, wenn man annimmt, daß nicht Ionen, sondern ungeladene Atome das Gitter bilden.

Die Gruppe der binären Verbindungen würde also in zwei prinzipiell verschiedene Teile zerfallen. Zu dem ersten würde man die heteropolaren Halogenide, Oxyde und vielleicht auch die Sulfide rechnen müssen; zu dem zweiten dagegen die homöopolaren Nitride, Carbide usw.

Tatsächlich sind aber zwischen beiden Gruppen nicht sehr große Unterschiede vorhanden. So haben die Nitride und Carbide meistens dieselbe einfache Gitterstruktur[3]), die man auch bei den Halogeniden aufgefunden hat; die Verbindungen haben im allgemeinen die Eigenschaften, die man nach Kossel bei heteropolaren mehrfachvalenten Verbindungen erwarten muß. Es fragt sich deshalb, ob die Intensitäten der Röntgeninterferenzbilder ein genügendes Kriterium geben, um die Frage: „Ionengitter oder Atomgitter“ zu beantworten.

[1]) H. Ott, ZS. f. Phys. **22**, 201, 1924.
[2]) K. Becker und F. Ebert, ebenda **31**, 268, 1925.
[3]) Dieselben, l. c.; A. E. v. Arkel, Physica **21**, 284, 1925.

Bekanntlich werden bei der Berechnung der Intensitäten viele Vereinfachungen eingeführt, und man begnügt sich meistens damit, daß man für benachbarte Linien nur den Einfluß des Strukturfaktors berücksichtigt. Wenn man sehr benachbarte Linien miteinander vergleicht, würde dieses Verfahren wohl nicht zu falschen Resultaten führen, wenn nur die Ableitung des Strukturfaktors selber nicht auf unsicheren Annahmen beruhte.

Bekanntlich wird bei der Ableitung angenommen, daß die Streuung durch ein Atom der Zahl der Elektronen proportional ist. Weiter wird so gerechnet, als ob die Elektronen im Atomschwerpunkt ruhten. Offenbar ist diese Voraussetzung nicht richtig: denn wir wissen doch, daß die Radien der Elektronenbahnen von derselben Größenordnung sind wie die Abstände zwischen den Atomen im Kristallgitter. Nur bei den schwereren Atomen wird der Fehler, den man macht, nicht bedeutend sein. Im extremen Falle des Lithiumhydrids hat Bijvoet[1]) schon gezeigt, daß man die Elektronenkonfiguration in Rechnung ziehen muß, um die Intensitäten der Interferenzlinien richtig deuten zu können.

Aber auch bei anderen Verbindungen kommt man zum gleichen Ergebnis, so beim NaF, das von Debye und Scherrer[2]), und beim MgO, das von Gerlach und Pauli[3]) untersucht worden ist.

Wenn man mit Hilfe des Strukturfaktors allein die Intensitäten richtig beschreiben könnte, so sollte bei diesen beiden Verbindungen, falls ihnen ein heteropolares Gitter zukäme, die Intensität der Reflexionen von Flächen mit drei ungeraden Indizes genau Null werden. Da aber in beiden Fällen die (311)-Linien auftreten, folgt daraus:

1. Entweder das Gitter ist nicht aus Ionen aufgebaut.
2. Mit dem Strukturfaktor allein ist es nicht möglich, die Intensitäten richtig zu beschreiben.

Nun wird man aber die erste Möglichkeit unbedingt fallen lassen müssen; also kann das Rechnen mit dem Strukturfaktor nicht richtig sein: Debye und Scherrer haben dann auch das Reflexionsvermögen der Atome nicht direkt aus den gemessenen Intensitäten abgeleitet, sondern, da das Reflexionsvermögen eine Funktion des Reflexionsanteils ist, das Verhältnis des Streuvermögens für den Reflexionswinkel Null berechnet. Erst wenn man dieses Verfahren auch bei den Aufnahmen

---

1) J. M. Bijvoet, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **42**, 860, 1923.
2) Phys. ZS. **19**, 474, 1918.
3) ZS. f. Phys. **7**, 116, 1921; **9** 191, 1922.

der Nitride anwendet, ist es möglich, etwas über die Ladungen der Atome herauszubringen.

Jetzt muß noch die Frage beantwortet werden, wie es kommt, daß die gemessenen Intensitäten scheinbar besser stimmen für ein Atomgitter als für ein Ionengitter. Wir wollen dies für die Verbindung (TiN) zeigen. Die Struktur dieser Verbindung ist dieselbe wie die des Steinsalzes, wie schon früher gezeigt und später unabhängig von K. Becker (l. c.) bestätigt ist. Berechnet man die Intensitäten mit Hilfe der üblichen Annahme (punktförmige Atome), so findet man tatsächlich bessere Übereinstimmung, wenn man nicht ionisierte Gitterbestandteile annimmt. Becker rechnet dann auch das TiN zu den homöopolaren Verbindungen. Die Übereinstimmung ist aber noch keine vollständige; dazu kommt man erst, wenn man dem Titanatom eine negative und dem Stickstoffatom eine positive Ladung zuschreibt, was natürlich sehr unwahrscheinlich ist.

Wenn man nach den Verfahren von Debye und Scherrer (l. c.) und Bijvoet (l. c.) die räumliche Ausdehnung der Elektronenhülle berücksichtigt, so kommt man zu ganz anderen Ergebnissen. Die $K$-und $L$-Elektronen des Titans und die $K$-Elektronen des Stickstoffs kann man sich wohl noch mit dem Kern praktisch zusammenfallend denken, nicht aber die Außenelektronen. Diese Elektronen denken wir uns so um den Kern herumlaufend, daß sie im Mittel jedes Element einer Kugelschale, mit dem Radius $r$ um den Kern beschrieben, gleichmäßig füllen; dann ist nach Bijvoet das Streuvermögen dieser Elektronenschale proportional

$$8 \cdot \frac{\sin\left(2\pi \frac{r}{d} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}\right)}{2\pi \frac{r}{d} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}},$$

wo $d$ die Kantenlänge des Elementarkubus ist, und $h_1$, $h_2$, $h_3$ die Indizes der reflektierenden Kristallflächen vorstellen.

Das totale Reflexionsvermögen für das Titanatom findet man, wenn man zu diesem Betrag zehn Einheiten addiert; für das Stickstoffatom wird dies gefunden durch Addition von zwei Einheiten.

Nimmt man an, daß das Titan- und das Stickstoffatom ungefähr die gleichen Radien haben, und daß diese ein Achtel von dem kürzesten Abstand zwischen Titan- und Stickstoffatom betragen, so findet man für das Reflexionsvermögen der Atome die Werte, die in der Tabelle angegeben sind.

| Indizes | $A_N$ | $A_{Ti}$ | $A_N/A_{Ti}$ | Indizes | $A_N$ | $A_{Ti}$ | $A_N/A_{Ti}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (111) | 7,7 | 15,7 | 2,0 | (331) | 1,4 | 9,4 | 6,7 |
| (200) | 7,0 | 15 | 2,1 | (420) | 1,1 | 9,1 | 8,3 |
| (220) | 5,9 | 13,9 | 2.4 | (422) | 0,7 | 8,7 | 12,4 |
| (311) | 3,6 | 11,6 | 3,2 | (333) } (511) } | 0,4 | 8,4 | 21,0 |
| (222) | 3,2 | 11,2 | 3,5 | | | | |
| (400) | 2,0 | 10,0 | 5,0 | | | | |

Die erste Spalte enthält die Indizes der reflektierenden Flächen, die zweite und dritte das berechnete Streuvermögen der beiden Atomarten, die vierte endlich das Verhältnis der Reflexionsvermögen von Titan und Stickstoff.

Es zeigt sich, daß bei den Linien (311) und (222), die man wegen ihrer benachbarten Lage vorzugsweise zur Intensitätsvergleichung verwenden wird, das Verhältnis dasselbe ist wie für ein Atomgitter.

Für AlN und auch für NaF und MgO kommt man zu ähnlichen Resultaten. Bei diesen Verbindungen wird das Volumen der Ionen sehr verschieden sein müssen, am meisten beim AlN, wo die acht Außenelektronen von einer effektiven Kernladung 5 beim Stickstoffion angezogen werden, dagegen von einer Kernladung 11 beim Aluminiumion. Die Außenelektronen des Aluminiums werden also stärker streuen als die des Stickstoffs, wodurch wieder ein Atomgitter vorgetäuscht werden kann.

Weiter ist es auch klar, warum sowohl bei NaF wie auch bei MgO die Linie (111) verschwindet, wie es bei einem Ionengitter sein sollte, nicht aber die Linien (311) (331) usw.

Aus der Tabelle geht hervor, daß bei kleinem Reflexionswinkel die Ausdehnung der Atome geringen Einfluß hat, das Gitter sich also verhält wie ein Ionengitter; mit zunehmendem Winkel aber verändert sich das Interferenzbild allmählich zu dem, welches man bei einem Atomgitter erwarten muß, so daß die Linien (311) usw. mit merkbarer Intensität auftreten können.

Da das Streuvermögen der Atome eine Funktion der Reflexionswinkel ist, wird man bei Kristallen, bei denen ein unbekannter Parameter auftritt, auch niemals mit einem einzigen Parameterwert alle Intensitäten exakt beschreiben können. Tatsächlich gelingt dies auch niemals, wie schon früher hervorgehoben ist.

Eindhoven, Physik. Lab. d. N. V. Philips-Glühlampenfabriken.

# Wirkung eines elektrischen Feldes auf das optisch erregte Spektrum des Quecksilbers.

Von **A. Terenin** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Mai 1926.)

**In einem elektrischen Felde von 50000 Volt/cm werden von allen optisch erregten Linien des Hg nur die $2p_i - 3(d_j, D)$- und $2P - 3(d_j, D)$-Linien merklich beeinflußt. Es findet nämlich eine Auslöschung dieser Linien statt, welche dadurch zustande kommt, daß die Linien in Absorption gegen die anregenden Emissionslinien der Lichtquelle verschoben werden. Da alle anderen, mit den Zuständen $2p_i$ verknüpften Linien, z. B. die Linien $2p_i - 2s$, unbeeinflußt bleiben, so zeigt dies unmittelbar, daß nur die Zustände $3d_j(3D)$ angegriffen werden.**

Die Unempfindlichkeit der Resonanzlinien $1S - 2p_2$ des Hg und $1s - 2p_{1,2}$ des Na gegen die Einwirkung eines elektrischen Feldes ist bekannt. Paschen und Gerlach[1]) konnten keine Veränderung der Absorption und der Emission der Hg-Linie 2537 in einem Felde von 14000 Volt/cm entdecken, obgleich in ihrer sehr empfindlichen Anordnung eine Verschiebung der Linie um $5 \cdot 10^{-5}$ Å hätte bemerkt werden können. Ladenburg[2]) hat nur bei einem Felde von über 100000 Volt/cm eine geringe (etwa 0,01 Å) Verschiebung der $D$-Absorptionslinien des Na direkt beobachtet. Nach dem indirekten sehr empfindlichen Verfahren der Beobachtung der Polarisation ist es Hanle[3]) in letzter Zeit gelungen, die Wirkung eines Feldes von 10000 bis 100000 Volt/cm auf die Hg-Linie 2537 festzustellen. Dies zeigt, daß ein elektrisches Feld von der angegebenen Größe im Vergleich mit dem die Bewegung des Leuchtelektrons beherrschenden Atomfeld fast ganz zu vernachlässigen ist. Man konnte aber erwarten, daß bei Überführung des Atoms in höher angeregte Zustände, die Bahn des Leuchtelektrons eine so große Abmessung annimmt, daß das Feld des Atomrumpfes mit dem äußeren Felde vergleichbar wird. Die Untersuchungen über den Stark-Effekt haben tatsächlich gezeigt, daß diejenigen Linien, welche höheren Zuständen des Atoms entsprechen, am stärksten beeinflußt werden[4]).

Die Beeinflussung besteht im großen ganzen[5]) in einer Verschiebung der Linien zu größeren Wellenlängen hin; es muß auch eine Zerlegung

[1]) Phys. ZS. **15**, 489, 1914.
[2]) ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924.
[3]) Ebenda **35**, 346, 1926.
[4]) Vgl. dazu Hansen, Takamine und Werner, Naturwiss. **12**, 307, 1924.
[5]) Neben dem Auftreten von verbotenen Linien.



der Linien in verschieden polarisierte Komponenten stattfinden, doch ist diese von kleinerer Größenordnung als die Verschiebung.

Im Zusammenhang mit früher mitgeteilten Versuchen[1]) wurde von mir die Wirkung eines elektrischen Feldes auf das Hg-Spektrum bei den reinen Verhältnissen der optischen Anregung untersucht.

Die Versuchsanordnung war die früher beschriebene. Das Leuchtrohr war mit Elektrodenplatten aus geschwärztem Messing versehen, welche 12 cm lang und von der in Fig. 1 im Querschnitt gezeigten Gestalt waren. Das Licht des erregenden Bogens bestrahlte unmittelbar den Spalt zwischen den Elektroden. Anfangs betrug deren Abstand etwa 2 mm, die Leuchterscheinung blieb dabei aber unter der Grenze der möglichen Beobachtung. Deshalb wurde der Elektrodenabstand bis zu 4 mm vergrößert, doch war das Leuchten trotzdem schwach. Der Grund hierfür liegt darin, daß zur Überführung einer genügenden Anzahl von Hg-Atomen in den $2p_2$-Zustand der Dampf möglichst allseitig bestrahlt werden muß. Man könnte befürchten, daß bei so intensiver Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Photoströme von solcher Stärke auftreten würden, daß kein genügend großes Feld bestehen und die beobachtete Erscheinung durch das Einsetzen einer Entladung gefälscht werden könnte[2]). Diese Befürchtung hat sich aber als nicht richtig erwiesen; jedoch war die Größe des angelegten Feldes durch den vorhandenen Photostrom merklich begrenzt. Eine Spannung von etwa 20000 Volt/cm (Feld 50000 Volt/cm) konnte nicht überschritten werden. Die Spannung wurde von einer motorgetriebenen Influenzmaschine geliefert.

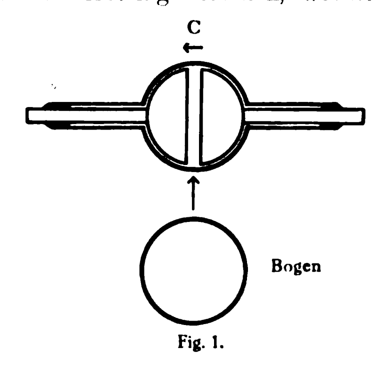


Fig. 1.

Vor den Versuchen wurde das Leuchtrohr unter ständiger Belichtung mit dem Bogen gut ausgepumpt.

Beim ersten Versuch konnte man sofort einen sehr deutlichen Farbenumschlag des Leuchtens beim Einschalten und Ausschalten des Feldes beobachten. Das Leuchten war ohne Feld g e l b e r als mit Feld. Die Beobachtung mit einem geradsichtigen Spektroskop hat dabei ergeben,

[1]) ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926.

[2]) Man muß nämlich beachten, daß die Elektrodenplatten nicht nur unmittelbar vom Licht des Bogens getroffen werden, sondern, daß im Raume zwischen ihnen ein sehr starkes Volumenleuchten der Linie 2537 vorhanden ist.

daß beim Einschalten des Feldes tatsächlich die gelben Linien 5770 — 90 ($2P \longleftarrow 3d_{2,3}, D$) und n u r d i e s e ausgelöscht werden.

Die photographischen Aufnahmen wurden nacheinander mit und ohne Feld bei gleicher Aufnahmezeit gemacht. Die optische Abbildung der Leuchterscheinung wurde dabei mit Hilfe eines Objektivs so getroffen,

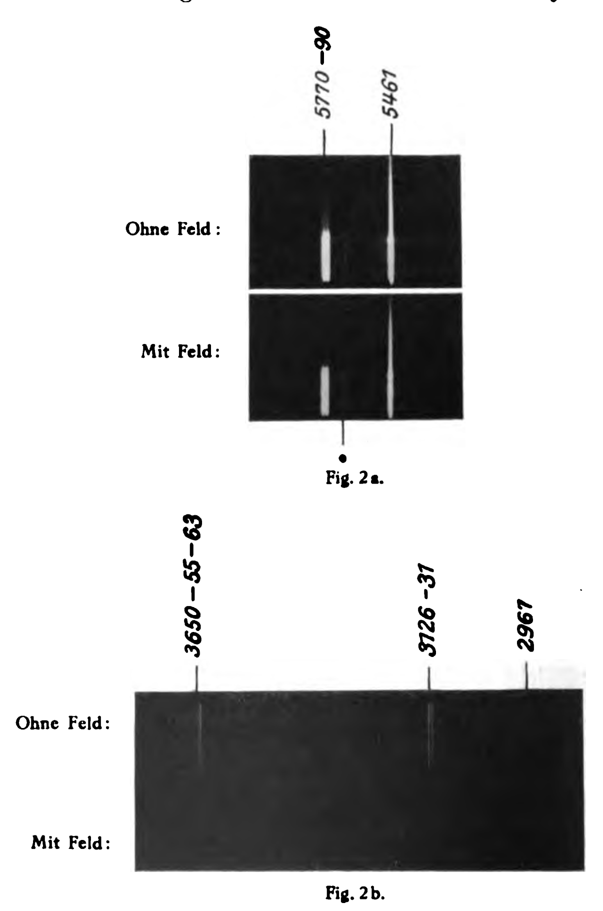



Fig. 2a.

Fig. 2b.

daß das von den Elektrodenplatten zerstreute Licht des Bogens nicht in den Spektrographen gelangen konnte. Infolge der geringen Intensität des Leuchtens blieb das falsche Licht sehr störend und die Aufnahmen konnten nicht sauber ausgeführt werden. Die Aufnahmen, welche mit dem geradsichtigen Spektroskop gewonnen wurden, sind in Fig. 2a abgebildet. Das Spektrum des durch die untere Wandung des Rohres zerstreuten Lichtes des Bogens ist dicht unter dem Spektrum des Leuchtens

zu sehen. Die Intensität des Leuchtens ist unmittelbar an der Wandung am stärksten; hier ist deshalb die ganze Erscheinung mehr ausgeprägt, als im oberen Teile des Bildes, wo das falsche Licht das Leuchten überwiegt. Man sieht, daß in der Aufnahme ohne Feld, die gelben Linien 5770 — 90 im Leuchten stärker, in der Aufnahme mit Feld schwächer, als die mit einem Punkt bezeichnete Linie des Bogens sind. Die Intensität der benachbarten grünen Linie 5461 bleibt dabei unverändert. Es wurde mit großer Aufmerksamkeit nach einer Intensitätsänderung dieser und anderer sichtbarer Linien (einschließlich 4078 — 46) gesucht, es konnte aber eine solche nicht festgestellt werden.

Bei Aufnahmen des ultravioletten Spektrums wurde zur Abbildung ein Quarz-Flußspatachromat benutzt. Die Aufnahmen (Fig. 2b) zeigen, daß im Felde eine deutliche Abschwächung der Linien 3650 — 55 — 63 ($2p_1 - 3d_{1,2,3}, D$)[1], 3126 — 31 ($2p_2 - 3d_{2,3}, D$) und 2967 ($2p_3 - 3d_3$) stattfindet. Mit Feld übersteigt die Intensität der Linien des Leuchtens nur wenig die des falschen Lichtes, während ohne Feld erstere vollkommen überwiegt. Die Auslöschung dieser Linien ist besonders deutlich, wenn man ihre Intensität mit der Intensität der unbeeinflußten Linien 4358 und 4046 vergleicht.

Die überwiegende Stärke des zerstreuten Lichtes des Bogens hat leider die Beobachtung einer, vermutlich noch mehr ausgeprägten Wirkung an den Linien $2p_i - 4d_j$ nicht ermöglicht[2]).

Die Deutung dieser Tatsache liegt nahe: die Absorptionslinien des erregten Hg-Dampfes werden im Felde gegen die anregenden Linien der Lichtquelle verschoben und jede Anregung hört damit auf. Da die anregenden Linien des Bogens verhältnismäßig breit sind [etwa $3 \cdot 10^{-2}$ Å][3]) die Absorptionslinien aber eine Breite von ungefähr $10^{-3}$ Å haben, so muß die Verschiebung etwa $10^{-2}$ Å erreichen, damit die Linien merklich geschwächt werden. Für die unbeeinflußten Linien ist also die Verschiebung bestimmt geringer.

Da bei den vorhandenen Linienbreiten und Feldstärken die Linien $2p_i - 2(s, S)$ und $1S - 2p_2$ nicht und nur die Linien $2p_i - 3(d_j, D)$ beeinflußt werden, so zeigt dies unmittelbar, daß, bei im wesentlichen

---

[1]) Da, wie früher gezeigt wurde, die Linie $2p_1 - 3D$ (3663,28) an Intensität die Linie $2p_1 - 3d_3$ (3662,88) übertrifft, so kann die Abschwächung dieser hier nicht getrennten Linien gänzlich der Linie $2p_1 - 3D$ zugeschrieben werden.

[2]) Es ist bemerkenswert, daß die Linien $2p - 4d$ im Leuchten im Verhältnis zu den Linien $2p - 3d$ merklich schwächer als im Bogen sind: vgl. z. B. Fig. 9 (l. c.), in welcher sie im Leuchten sogar fehlen. Es sind die Linien 3021 — 3 — 6 und 2652 — 4.

[3]) Geschätzt nach den Aufnahmen im Stufengitter.

gleichbleibenden Zuständen $2p$, und $2s$, nur die Zustände $3(d_j. D)$ stark angegriffen werden.

Dies ist in der Beziehung bemerkenswert, daß die zwei Zustände (Niveaus), welche beim Anregungsvorgang einer Spektrallinie zusammen auftreten, hier deutlich dadurch getrennt werden, daß die Wirkung auf den oberen Zustand ($3d$) von ganz anderer Größenordnung, als die auf den unteren Zustand ($2p$) ist. Wenn dabei, infolge der Verschiebung des $3d$-Niveaus (bei praktisch gleichbleibendem $2p$-Zustand), das Leuchten fast gänzlich aufhört, so zeigt dies, daß die Emission der Resonanzstrahlung keineswegs während des Verbleibens des Atoms im unteren Zustand ($2p$) erfolgt, sondern daß der Emissionsvorgang wesentlich durch den oberen Zustand bedingt ist[1]).

Dies sei hier besonders betont, weil die erstere Ansicht vor nicht langer Zeit wiederholt ausgesprochen wurde.

Leningrad, Optisches Institut.

[1]) Andernfalls muß man eine bevorzugte Wirkung des Feldes auf gerade diejenigen Glieder der Fourier-Zerlegung der $2p$-Bewegung, welche den tatsächlich beeinflußten Linien entsprechen, annehmen, was als wenig wahrscheinlich anzusehen ist.

# Über ein neues großes Spiegel-Spektrometer für Gittermessungen im langwelligen Spektrum[1]).

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Mai 1926.)

Es wird kurz ein nach dem Vorgang von Rubens konstruiertes Ultrarot-Spektrometer beschrieben, daß speziell für Messungen bis über 300 $\mu$ mit Hilfe großer Gitter in Verbindung mit lichtstarken Konkavspiegeln bestimmt ist.

Für Messungen im langwelligen Ultrarot können Prismenapparate nicht mehr Verwendung finden. Mit Sylvin und Steinsalz, denjenigen Materialien, mit denen man noch am weitesten im langwelligen Ultrarot kommt, lassen sich Messungen nur bis zur Wellenlänge von etwa 15 bzw. 20 $\mu$ ausführen. Jenseits dieses Gebietes ist man auf Gitter an Stelle der Prismen angewiesen und die Apparate müssen sehr hohe Lichtstärke besitzen, also Spiegel mit tunlichst großem Öffnungsverhältnis haben. Eine Apparatur ähnlicher Art hat zuerst H. Rubens[2]) benutzt. Rubens bediente sich bei diesem Instrument Spiegel von 10 cm Durchmesser und $f = 44$ cm mit einem Kupferdrahtgitter von $8 \times 8$ cm mit Gitterkonstanten von etwa 2, 1 und 0,4 mm. Bei dem nachfolgend kurz beschriebenen Spektrometer kommen auf Vorschlag von Frl. Dr. G. Laski Hohlspiegel von 15 cm Durchmesser, $f = 45$ cm und Kupferdrahtgitter von etwa $13 \times 13$ cm mit Konstanten von 2 und 1 mm zur Anwendung. Diese Gitter werden nach einem eigenen besonderen Verfahren hergestellt, das eine präzise Ausführung der Gitter gewährleistet. Die Öffnungsbreite der Gitter wird dabei nicht nur sehr genau, sondern die vielen Drähte sind auch alle absolut straff und parallel zueinander. Drahtdicke und Öffnungsbreite sind bei diesen Gittern gleich. — Gitter dieser Art haben sich für Untersuchungen im langwelligen Spektrum als sehr günstig erwiesen, weil die geradzahligen Spektra nahezu vollkommen ausfallen und die ungeradzahligen besonders lichtstark sind.

Beschreibung: Als Lichtquellen kommen besonders — wie bei Rubens — die Quarzquecksilberlampe, der Auer-Brenner und der

[1]) Dieser große Apparat wurde im Auftrag der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft" für das Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Dahlem (Herr Prof. Herzog — Frl. Dr. Laski) von mir konstruiert und ausgeführt.

[2]) Gittermessungen im langwelligen Spektrum, Sitz.-Ber. der Berl. Akad. 1921, I, S. 8—27.



Nernst-Brenner in Frage. *Hg* ist die nach allen Seiten drehbare und hoch- und tiefstellbare Haltevorrichtung für die Quecksilberlampe, *A* der Halter für den Auer-Brenner und die Nernst-Lampe. Die Strahlung der Lampe fällt auf den Planspiegel *P*, von da auf den Hohlspiegel *H*, der auf dem Spalt $Sp_1$ ein Bild der Lichtquelle entwirft. Nach dem Durchgang durch $Sp_1$ fällt das Licht als konvergentes Strahlenbündel auf den Hohlspiegel $H_1$, tritt aus diesem parallel aus, geht durch das senkrecht zur Strahlenrichtung stehende Gitter *G* nach dem Hohlspiegel $H_2$, und dieser erzeugt das Spektrum in der Ebene des Spaltes $Sp_2$. Das aus $Sp_2$ divergierend austretende Strahlenbündel wird durch einen

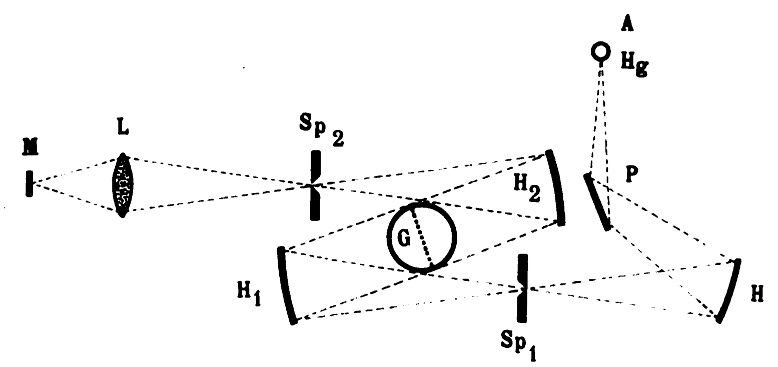



Fig. 1. Großes Spiegel-Spektrometer für Gittermessungen im langwelligen Spektrum, Schema.

auf einem Stativ befestigten Hohlspiegel von entsprechender Apertur auf einem Mikroradiometer *M* vereinigt. Außer diesem Hohlspiegel ist für den gleichen Zweck noch eine auf einem Stativ befestigte Quarzlinse *L* von etwa 7,5 cm Durchmesser beigegeben.

Bei der Untersuchung des Nernst- oder Auer-Brenners kann dieser auch gleich hinter dem Spalt $Sp_1$ — in einem Abstand von etwa 10 cm — angebracht werden.

Das aus dem Hohlspiegel $H_2$ und dem Sekundärspalt $Sp_2$ bestehende Spiegelfernrohr steht fest, kann aber — um den Winkel zwischen Fernrohr und Gitter zur Verminderung des Astigmatismus möglichst klein zu bekommen — auf einer radial stehenden Schiene *a* gedreht, zentral verschoben und durch die Schraube *b* geklemmt werden.

Das aus $H_1$ und $Sp_1$ bestehende Spiegelfernrohr ist wie $H_2$ und $Sp_2$ radial verschiebbar und klemmbar (bei *c*) und um die kräftige zentrale Achse des Instruments drehbar. Gleichzeitig mit diesem Spiegelfernrohr $H_1$ und $Sp_1$ dreht sich die gesamte — auch abnehmbare — Beleuchtungseinrichtung, bestehend aus der Lampe *Hg* oder *A*, dem Plan-

spiegel $P$ und dem Hohlspiegel $H$. — Die Drehung dieses ganzen „Komplexes“ erfolgt durch eine „Schraube ohne Ende“, die in den Zahnkranz des Teilkreises $T$ eingreift. Die „Schraube ohne Ende“ hat eine Steigung von 1,5 mm und der Zahnkranz von $T = 360$ Zähne je 1,5 mm, so daß bei jeder Umdrehung der Schraube der Kreis mit dem Spiegelarm $H_1$ und $Sp_1$ um $1^0$ weiterbewegt wird. Die Trommel $t$ der „Schraube ohne Ende“ ist in 60 Teile geteilt, jedes Teilungsintervall gibt also 1′ an. Ein Teilungsintervall ist aber 5 mm groß, so daß Bruchteile 1′ noch mit Sicherheit gemessen werden können. Diese Art der Kreisablesung ist viel bequemer als die mit Nonien, abgesehen

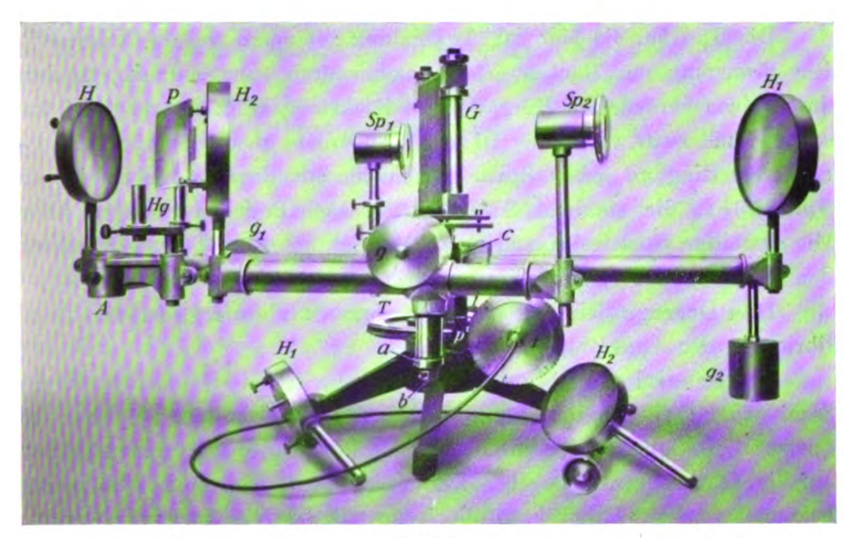



Fig. 2. Großes Spiegel-Spektrometer für Gittermessungen im langwelligen Spektrum. Gesamtansicht.

davon, daß hier Nonien nicht gut möglich waren. Wegen des für die Untersuchungen im langwelligen Gebiet notwendigen Einbaues der ganzen Apparatur in einen Blech- oder Pappkasten kann die Ablesung der Drehungswinkel aus einer gewissen Entfernung mit Hilfe eines Fernrohrs durch ein Fenster erfolgen. Hierauf nimmt die Konstruktion des Instruments besondere Rücksicht. Unmittelbar links neben der Trommel $t$ befindet sich ein Pentaprisma $p$, durch welches man die Gradteilung des in $1'/1^0$ geteilten Kreises $T$ mit seinen Ziffern, die auch beim Durchblick durch das Prisma aufrecht stehend bleiben, erblickt. Zwischen diesem Prisma $p$ und der Trommel $t$ ist der Index $i$ für $t$ angebracht. Sieht man also durch ein Fernrohr (monokulares Prismenglas usw.) in das

Prisma, um die vollen Umdrehungen zu kontrollieren, so erblickt man dicht dabei auch den Index *i* für die Trommelablesungen.

Die Drehung der „Schraube ohne Ende“ kann durch einen geränderten Knopf oder durch eine biegsame Welle *w*, die an Stelle des Knopfes aufgeklemmt werden kann, erfolgen. Gleichmäßiger und besser als eine solche lange biegsame Welle vollzieht sich aber die Fortbewegung der Schraube, wenn die eigentliche biegsame Welle tunlichst kurz ist und das übrige Ende aus einem Stab besteht.

Jedes Gitter ist auf einer besonderen Tischplatte, die in die Achse des Instruments drehbar eingesteckt und geklemmt werden kann, mit drei Schrauben justierbar befestigt.

Die Spalte, die hier zur Anwendung gelangen, sind auch neuartig. Die Bewegung der Backen erfolgt nicht durch eine Schraube, sondern durch einen geränderten Ring, der die Backen symmetrisch öffnet und schließt und zwar von 0 bis 10 mm. Außerdem aber ist ein zweiter geränderter Ring an jedem Spalt vorhanden, mit dem man ebenfalls die Spalthöhe, die maximal 2 cm beträgt, nach Belieben variieren kann. Die jeweilige Spaltweite und Spalthöhe ist an einer Teilung zwischen den beiden geränderten Ringen ablesbar.

Drei Gegengewichte $g$, $g_1$ und $g_2$ sorgen für die erforderliche Äquilibrierung der Apparatur.

Zur Beseitigung fremder Strahlung ist es erforderlich, in den Strahlengang eine Anzahl von „Schirmen“ einzuschalten, zu deren bequemer Befestigung auf Wunsch passende kleine „Reiter“ zum Aufsetzen auf die Trageröhren beigegeben werden können. Eine gute Abblendung bekommt man mit Pappröhren, die innen mit dem rauhen, mattschwarzen Vilourpapier bekleidet sind.

Der Apparat kann auch ohne weiteres als Prismenspektrometer mit Spiegeln verwendet werden. Je nach der Größe des vorhandenen Prismas blendet man dann die Spiegel entsprechend ab. Bei dem hier beschriebenen Instrument ist noch ein zweites Spiegelpaar $H_1$ und $H_2$ mit 10 cm Durchmesser und gleicher Brennweite für die Fälle beigegeben, in denen man mit geringerer Lichtstärke auskommt.

# Zur Quantenmechanik des Rotators.

Von **Ig. Tamm** in Moskau.

(Eingegangen am 23. April 1926.)

Der Rotator wird nach der neuen Quantenmechanik von Heisenberg, Born und Jordan unter Einführung einer Librationskoordinate behandelt. Es zeigt sich, daß das von Heisenberg in seiner ersten Abhandlung angewandte Verfahren, wie es schon Born und Jordan vermutet haben, unzutreffend ist. Die Energiewerte des Rotators weichen von den nach der „klassischen“ Quantentheorie berechneten ab, werden aber mit ihnen bis auf eine additive Konstante identisch, wenn man in die klassische Formel halbzahlige Quantenzahlen einführt, wie es schon Kratzer aus empirischen Gründen vorgeschlagen hat. Das Ausfallen der Nullinie in den Bandenspektren folgt aus der quantenmechanischen Energieformel ohne jede Zusatzannahme. Schließlich wird ein allgemeines Verfahren zur Behandlung zyklischer Koordinaten angegeben, das dem üblichen klassischen Verfahren vollständig analog ist.

§ 1. Die neue Quantenmechanik von Heisenberg, Born und Jordan[1]) scheint von bahnbrechender Bedeutung zu sein und erweckt die Hoffnung, daß es mit ihrer Hilfe möglich sein wird, das Problem des Atoms wenigstens in formaler Weise zu beherrschen. Um zu prüfen, ob diese Theorie wirklich alle die in der „klassischen“ Quantentheorie angehäuften Schwierigkeiten zu beseitigen vermag, hat man die neue Quantenmechanik auf eine möglichst große Anzahl von Quantenproblemen anzuwenden. Nun haben zwar Heisenberg, Born und Jordan mehrere wichtige Folgerungen allgemeiner Art aus ihrer Theorie gezogen, die die Auswahl- und Polarisationsregeln, die Intensitäts- und Dispersionsformeln usw. betreffen, jedoch ist zurzeit nur für ein einziges Quantensystem (den harmonischen und, näherungsweise, den unharmonischen Oszillator) die vollständige Lösung des mechanischen Problems veröffentlicht worden[2]). Dies hängt unter anderem wahrscheinlich auch damit zusammen, daß man in den allermeisten Quantenproblemen, um wesentliche Komplikationen zu vermeiden, zyklische Koordinaten zu verwenden hat, wogegen die in den letzten zwei Abhandlungen von Born, Heisenberg und Jordan enthaltene mathematische Ausarbeitung der Quantenmechanik

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925 (zitiert als „A“); M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925 (zitiert als „I“); M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926 (zitiert als „II“).

[2]) Als diese Mitteilung schon abgeschlossen war, erschien die Arbeit von W. Pauli über das Wasserstoffatom (ZS. f. Phys. **36**, 336, 1926). Auch er vermeidet die Einführung von zyklischen Koordinaten. Vgl. auch P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **110**, 534, 1926.

ausdrücklich auf Librationskoordinaten beschränkt ist. Zwar hat Heisenberg in seiner ersten Arbeit bei der Behandlung des Rotators die zyklische Koordinate $\varphi$ benutzt, es mußte jedoch, wie es Born und Jordan bemerken (l. c. I, S. 859), „dahingestellt bleiben, ob das dabei angewandte Verfahren vom Standpunkt einer folgerichtigen Quantenmechanik aus gerechtfertigt werden kann“.

Im folgenden werden wir den Rotator unter konsequenter Anwendung der mit den Matrizen rechnenden Quantenmechanik behandeln. Zu diesem Zweck ersetzen wir vermittelst einer Berührungstransformation die zyklische Koordinate durch eine Librationskoordinate[1]). Das mechanische Problem läßt sich dann vollständig lösen. Es zeigt sich, daß die Energiewerte des Rotators sowohl von den „klassischen“ wie auch von den von Heisenberg berechneten verschieden sind. Damit ist gezeigt, daß Heisenbergs Verfahren wirklich vom Standpunkt der folgerichtigen Quantenmechanik unzutreffend ist. Die Erfahrungstatsachen scheinen gegen die „klassische“ und zugunsten der quantenmechanischen Formel zu sprechen. Im besonderen folgt aus der letzteren unmittelbar das Ausfallen der Nullinie in den Bandenspektren. Übrigens kann die Abweichung der klassischen Formel von der quantenmechanischen bis auf eine additive Konstante formal durch Einführung der halbzahligen Quantenzahlen behoben werden.

Schließlich werden wir an Hand der durchgeführten Lösung des Rotators ein allgemeines Verfahren zur quantenmechanischen Behandlung der mit Hilfe von zyklischen Koordinaten beschriebenen Systeme angeben, das in engster Beziehung zu dem in der klassischen Theorie üblichen Verfahren steht und wohl im Stande sein wird, die Durchrechnung einer Anzahl von mechanischen Problemen zu erleichtern.

§ 2. Klassisch wird der Rotator durch die Hamiltonsche Funktion

$$H = \frac{1}{2A} p^2 \tag{1}$$

definiert; $A$ bedeutet das Trägheitsmoment des Rotators. Um die zyklische Koordinate $q$ und den zugehörigen Impuls $p$ durch periodische Librationskoordinaten $q^*$ und $p^*$ zu ersetzen, führen wir eine Berührungstransformation mit der Erzeugenden

$$V = p^* \sin q$$

---

[1]) Vgl. den Nachtrag am Ende der Mitteilung.

aus. Die Transformation ergibt:

$$p = \frac{\partial V}{\partial q} = p^* \cos q, \quad q^* = \frac{\partial V}{\partial p^*} = \sin q, \tag{2}$$

und demnach also

$$p = p^* \sqrt{1 - q^{*2}}, \quad H^* = \frac{1}{2A}(p^{*2} - p^{*2} q^{*2}). \tag{3}$$

Wir übernehmen die Gleichung (3) in die Quantenmechanik, indem wir $q^*$ und $p^*$ durch Matrizen $\boldsymbol{q}$ und $\boldsymbol{p}$ ersetzen und die so entstandene Gleichung als Definitionsgleichung des Rotators ansehen [1]. Die zu $\boldsymbol{H}^*$ zugeordnete symmetrische Energiematrix $\boldsymbol{H}$ drückt sich nach den Regeln der Quantenmechanik (l. c. I, S. 872) folgendermaßen aus:

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2A}\{\boldsymbol{p}^2 - \tfrac{1}{3}(\boldsymbol{p}^2\boldsymbol{q}^2 + \boldsymbol{q}\boldsymbol{p}^2\boldsymbol{q} + \boldsymbol{q}^2\boldsymbol{p}^2)\}. \tag{4}$$

Unter Zuhilfenahme der Vertauschungsrelation

$$\boldsymbol{p}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{p} = \varepsilon . \boldsymbol{1}, \tag{5}$$

wo

$$\varepsilon = \frac{h}{2\pi i} \tag{6}$$

gesetzt ist, läßt sich (4) in eine etwas einfachere Form bringen:

$$\boldsymbol{H} = \frac{1}{2A}(\boldsymbol{p}^2 - \boldsymbol{q}^2\boldsymbol{p}^2 - 2\varepsilon\boldsymbol{q}\boldsymbol{p} - \tfrac{2}{3}\varepsilon^2 . \boldsymbol{1}). \tag{7}$$

Die kanonischen Gleichungen lauten

$$\dot{\boldsymbol{p}} = -\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{q}} = \frac{1}{A}(\boldsymbol{q}\boldsymbol{p}^2 + \varepsilon\boldsymbol{p}), \tag{8}$$

$$\dot{\boldsymbol{q}} = \frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{1}{A}(\boldsymbol{p} - \boldsymbol{q}^2\boldsymbol{p} - \varepsilon\boldsymbol{q}) = \frac{1}{A}\{(\boldsymbol{1} - \boldsymbol{q}^2)\boldsymbol{p} - \varepsilon\boldsymbol{q}\}. \tag{9}$$

---

[1] Es sei hier folgendes bemerkt: Die Hamiltonsche Funktion des Rotators ist mit der Hamiltonschen Funktion für die geradlinige Trägheitsbewegung eines Massenpunktes identisch. Auch wenn eine solche Bewegung vorliegt, können wir die Transformation (2) ausführen, die Grundgleichungen (5), (8) und (9) anwenden, und gelangen somit formal zu demselben Ergebnis, wie im Falle eines Rotators. Und dennoch ist kaum daran zu zweifeln, daß dies Verfahren unzutreffend wäre. Die klassische Theorie entgeht dieser Schwierigkeit, weil sie die Koordinaten geometrisch deutet; deshalb kann das gleichartige lineare Anwachsen mit der Zeit des Rotationswinkels $\varphi$ (Rotator) und der kartesischen Koordinate $x$ (freier Massenpunkt) zu keiner Verwechslung Anlaß geben. — Es scheint, daß auch in der Quantenmechanik, die sich prinzipiell auf die Beziehungen zwischen den beobachtbaren Größen beschränkt, dennoch die geometrische Deutung der Koordinaten beizubehalten ist; wohl aber muß man darauf verzichten, um z. B. die Koordinaten eines Elektrons in einem stationären Zustande eindeutig festzustellen. Vgl. die Bemerkung von Born und Jordan (l. c. I, S. 867), daß die Größen $|q(nm)|^2$ für die Wahrscheinlichkeit der Quantensprünge nur in dem Falle maßgebend sind, wenn $q$ eine kartesische Koordinate bedeutet.

*

Der dicke Bruchstrich in den Differentialquotienten bedeutet den „Differentialquotienten erster Art“ (l. c. II, S. 561), welcher nach den Regeln der gewöhnlichen Differentiation unter Gewährung der Reihenfolge aller Faktoren gebildet werden kann.

Differenziert man (9) nach der Zeit, so bekommt man

$$\ddot{q} = \frac{1}{A}\{(1-q^2)\dot{p} - (\dot{q}q + q\dot{q})p - \varepsilon\dot{q}\},$$

was nach Einsetzen der Werte von $\dot{q}$ und $\dot{p}$ ergibt:

$$\ddot{q} = \frac{1}{A^2}\{\varepsilon^2 q + (2\varepsilon q^2 - pq + q^2 pq)p\}.$$

Der Impuls $p$ kann aus dieser Gleichung in zwei Schritten eliminiert werden. Dazu formt man erstens diese Gleichung unter Zuhilfenahme von Vertauschungsrelationen (5) folgendermaßen um:

$$A^2\ddot{q} = \varepsilon^2 q + \varepsilon q^2 p + \varepsilon p - (p^2 - q^2 p^2)q. \tag{10}$$

Die in $p$ quadratische Klammer auf der rechten Seite berechnet sich nach (7) zu

$$p^2 - q^2 p^2 = 2AH + 2\varepsilon qp + \tfrac{2}{3}\varepsilon^2 \cdot 1, \tag{11}$$

was, in (10) eingesetzt, eine in $p$ lineare Gleichung ergibt:

$$A^2\ddot{q} = \tfrac{1}{3}\varepsilon^2 q + \varepsilon q^2 p + \varepsilon p - 2AHq - 2\varepsilon qpq.$$

Nach (5) ist[1])

$$qpq = q^2 p + \varepsilon q,$$

also

$$A^2\ddot{q} = \tfrac{1}{3}\varepsilon^2 q - 2AHq + \varepsilon(1-q^2)p - 2\varepsilon^2 q.$$

Nun ergibt Gleichung (9)

$$(1-q^2)p = A\dot{q} + \varepsilon q, \tag{12}$$

also

$$A^2\ddot{q} = -2AHq + A\varepsilon\dot{q} - \tfrac{2}{3}\varepsilon^2 q. \tag{13}$$

Somit haben wir eine in $q$ l i n e a r e Matrizengleichung gewonnen. Um eine zweite Gleichung für $q$ zu finden, bemerke man, daß aus (5) und (12) folgt:

$$p(1-q^2) = A\dot{q} - \varepsilon q, \tag{14}$$

---

[1]) Allgemein folgt aus (5): ist ein Produkt der Matrizen $q$ und $p$ in $p$ (bzw. in $q$) linear und in $q$ (bzw. in $p$) von dem Grade $n$, so hat man bei jeder Permutation der Faktoren zu dem ursprünglichen Produkt die Größe $k\varepsilon q^{n-1}$ (bzw. $k\varepsilon p^{n-1}$) zu addieren, wo $k$ die Zahl der bei der Permutation erfolgten Transpositionen von $q$ und $p$ angibt. $k$ muß dabei negativ gezählt werden, wenn bei der Transposition $q$ nach rechts, also $p$ nach links rückt.

multipliziert man die Gleichung (11) von rechts mit $(\mathbf{1} - \mathbf{q}^2)$:

$$(\mathbf{1} - \mathbf{q}^2)\mathbf{p} \cdot \mathbf{p}(\mathbf{1} - \mathbf{q}^2) = (2A\mathbf{H} + \tfrac{2}{3}\varepsilon^2)(\mathbf{1} - \mathbf{q}^2) + 2\varepsilon\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}(\mathbf{1} - \mathbf{q}^2)$$

und ersetzt $(\mathbf{1} - \mathbf{q}^2)\mathbf{p}$ und $\mathbf{p}(\mathbf{1} - \mathbf{q}^2)$ nach (12) und (14), so bekommt man

$$A^2\dot{\mathbf{q}}^2 - A\varepsilon(\mathbf{q}\dot{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{q}}\mathbf{q}) + \tfrac{5}{3}\varepsilon^2\mathbf{q}^2 - \tfrac{2}{3}\varepsilon^2 . \mathbf{1} = 2A\mathbf{H}(\mathbf{1} - \mathbf{q}^2)$$

oder

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}\mathbf{q}^2 + \frac{A}{2}\dot{\mathbf{q}}^2 - \frac{\varepsilon}{2}(\mathbf{q}\dot{\mathbf{q}} + \dot{\mathbf{q}}\mathbf{q}) + \frac{5\varepsilon^2}{6A}\mathbf{q}^2 - \frac{\varepsilon^2}{3A} \cdot \mathbf{1}. \qquad (15)$$

Endlich verwenden wir noch die Quantenbedingung (5), indem wir in dieser Gleichung unter Berücksichtigung von (12) $\mathbf{p}$ durch

$$\mathbf{p} = A\dot{\mathbf{q}} + \varepsilon\mathbf{q} + \mathbf{q}^2\mathbf{p}$$

ersetzen. Es ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} \mathbf{p}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{p} &= A(\dot{\mathbf{q}}\mathbf{q} - \mathbf{q}\dot{\mathbf{q}}) + \mathbf{q}^2(\mathbf{p}\mathbf{q} - \mathbf{q}\mathbf{p}) \\ &= A(\dot{\mathbf{q}}\mathbf{q} - \mathbf{q}\dot{\mathbf{q}}) + \varepsilon\mathbf{q}^2 = \varepsilon . \mathbf{1}. \end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

Die Gleichungen (13), (15) und (16) und die Bohrsche Frequenzbedingung

$$h\nu(n\,m) = W_n - W_m \qquad (17)$$

genügen zur vollständigen Lösung unserer Aufgabe. Wir formen diese Gleichungen noch etwas um, indem wir $\dot{\mathbf{q}}$ und $\ddot{\mathbf{q}}$ durch $\mathbf{q}$ und $\mathbf{H}$ durch $W$

$$H(n\,m) = \delta_{n\,m} W_n$$

ausdrücken. Dann ergibt Gleichung (13)

$$(-4\pi^2 A^2 \nu^2(n\,m) + 2AW_n - 2\pi i A\varepsilon\nu(n\,m) + \tfrac{2}{3}\varepsilon^2)\,q(n\,m) = 0.$$

Dividiert man diese Gleichung durch $\varepsilon^2 = -\dfrac{h^2}{4\pi^2}$ und führt statt $\nu(n\,m)$ und $W_n$ die dimensionslosen Hilfsgrößen $\mu(n\,m)$ und $U_n$

$$W_n = \frac{h^2}{8\pi^2 A}U_n, \qquad \nu(n\,m) = \frac{h}{8\pi^2 A}\mu(n\,m) \qquad (18)$$

ein, so ergibt sich

$$(\tfrac{1}{4}\mu^2(n\,m) - U_n + \tfrac{1}{2}\mu(n\,m) + \tfrac{2}{3})\,q(n\,m) = 0.$$

Da nach (17) und (18)

$$\mu(n\,m) = U_n - U_m \qquad (17')$$

ist, so erhält man endgültig

$$(\tfrac{1}{4}(U_n - U_m)^2 - \tfrac{1}{2}(U_n + U_m) + \tfrac{2}{3})\,q(n\,m) = 0. \qquad (13')$$

Berücksichtigt man, daß die Diagonalglieder der in (15) vorkommenden Summe $(\boldsymbol{q}\dot{\boldsymbol{q}} + \dot{\boldsymbol{q}}\boldsymbol{q})$ verschwinden [da diese Summe gleich $\frac{d}{dt}(\boldsymbol{q}^2)$ ist], und formt man diese Gleichung in derselben Weise um, wie wir es soeben mit (13) getan haben, so bekommt man

$$U_n = U_n \sum_k q(nk)\, q(kn) - \tfrac{1}{4} \sum_k \mu(nk)\, \mu(kn)\, q(nk)\, q(kn)$$
$$- \tfrac{5}{3} \sum_k q(nk)\, q(kn) + \tfrac{2}{3}$$

oder, da $\mu(kn) = -\mu(nk)$ und $q(kn)$ zu $q(nk)$ konjugiert komplex ist,

$$U_n = (U_n - \tfrac{5}{3}) \sum_k |q(nk)|^2 + \tfrac{1}{4} \sum_k \mu^2(nk)\, |q(nk)|^2 + \tfrac{2}{3}. \qquad (15')$$

Endlich ergibt Gleichung (16) nach analoger Umformung und Division durch $\varepsilon$:

$$\sum_k (1 - \mu(nk))\, |q(nk)|^2 = 1. \qquad (16')$$

Zur Auflösung der Gleichungen (13′), (15′) und (16′) werden wir das Verfahren von **Born** und **Jordan** anwenden (l. c. I, S. 876).

Aus der Quantenbedingung (5) folgt, daß zu jedem $n$ ein $n'$ existieren muß, so daß $q(nn') \neq 0$ ist; denn sonst wäre das $n$-te Diagonalglied von $\boldsymbol{pq} - \boldsymbol{qp}$ gleich Null, was der Quantenbedingung widerspricht. Danach ergibt (13′), daß zu jedem $n$ wenigstens eine Zahl $n'$ existiert, für welche der Faktor bei $q(nn')$ gleich Null ist:

$$(U_n - U_{n'})^2 - 2(U_n + U_{n'}) + \tfrac{8}{3} = 0. \qquad (19)$$

Nehmen wir an, daß unser System nicht entartet ist, daß also für $n \neq n'$ immer $W_n \neq W_{n'}$ oder auch nach (18) $U_n \neq U_{n'}$ ist, so können höchstens zwei solche Indizes $n'$ und $n''$ existieren; denn die zugehörigen $U_{n'}$, $U_{n''}$ sind Lösungen der quadratischen Gleichung (19):

$$\left.\begin{matrix} U_{n'} \\ U_{n''} \end{matrix}\right\} = U_n + 1 \pm \sqrt{4\, U_n - \tfrac{5}{3}}\,. \qquad (20)$$

Wenn wirklich zwei solche Indizes $n'$ und $n''$ existieren, so folgt für die zugehörigen „dimensionslosen Frequenzen“ nach (17′) und (20):

$$\mu(n'n) + \mu(n''n) = 2$$

oder

$$\mu(n'n) = \mu(nn'') + 2. \qquad (21)$$

Wir werden jetzt untersuchen, ob es solche Indizes $n$ geben kann, zu denen nur ein einziger Index $n'$ und kein zweites $n''$ gehört. Der Kürze halber mögen solche Indizes **Grenzindizes** heißen. Wenn $n$ ein

Grenzindex ist, so ergeben der Reihe nach die Gleichungen (20), (15') und (16'):

$$\mu(n'n) = 1 \pm \sqrt{4\,U_n - \tfrac{5}{3}}, \qquad (20')$$

$$U_n = (U_n - \tfrac{5}{3})\,|q(n\,n')|^2 + \tfrac{1}{4}\,\mu^2(n\,n')\,|q(n\,n')|^2 + \tfrac{2}{3} \qquad (15'')$$

und

$$(1 - \mu(n\,n'))\,|q(n\,n')|^2 = (1 + \mu(n'n))\,|q(n\,n')|^2 = 1. \qquad (16'')$$

Elimination von $\mu(n'n)$ und $|q(n\,n')|^2$ aus diesen Gleichungen [etwa durch Multiplikation von (15'') mit $1 + \mu(n'n)$, Elimination von $|q(n\,n')|^2$ vermittelst (16'') und nachträgliche Elimination von $\mu(n'n)$ vermittelst (20')] ergibt:

$$\pm\,(2\,U_n - \tfrac{7}{3})\,\sqrt{4\,U_n - \tfrac{5}{3}} = -1.$$

Durch Quadrieren erhält man daraus die kubische Gleichung

$$U_n^3 - \tfrac{11}{4}\,U_n^2 + \tfrac{7}{3}\,U_n - \tfrac{17}{27} = 0. \qquad (22)$$

Man bestätigt durch Einsetzen, daß diese Gleichung eine einfache Wurzel $U_n = \frac{17}{12}$ und eine doppelte Wurzel $U_n = \frac{2}{3}$ hat. Die Wurzel $U_n = \frac{17}{12}$ kommt aber für uns nicht in Betracht, denn sie genügt nicht den Ausgangsgleichungen (20'), (15'') und (16''). Setzt man sie nämlich in (20') ein, so erhält man $\mu(n'n) = 1 \pm 2$. Der negative Wert $\mu(n'n) = -1$ ist auszuschließen, denn in (16'') eingesetzt führt er zu einem unendlichen Werte von $|q(n\,n')|^2$. Setzt man aber die Werte $\mu(n'n) = 3$ und $U_n = \frac{17}{12}$ der Reihe nach in (15'') und (16'') ein, so erhält man für $|q(n\,n')|^2$ zwei v e r s c h i e d e n e Werte, $\frac{9}{34}$ und $\frac{1}{4}$. Es ist auch leicht einzusehen, daß die Wurzel $U_n = \frac{17}{12}$, der $\mu(n'n) = -1$ entspricht, bei der Elimination von $\mu(n'n)$ und $|q(n'n)|^2$ aus den Ausgangsgleichungen durch Multiplikation der Gleichung (15'') mit $\mu(n'n) + 1$ entstanden ist.

Somit kommen wir zu dem Ergebnis, daß es höchstens einen Grenzindex $n$ geben kann, den wir fortan mit $n_0$ bezeichnen werden. Dabei liefern die Gleichungen (20'), (15'') und (16''):

$$U_{n_0} = \tfrac{2}{3}, \quad \mu(n_1\,n_0) = 2, \quad |q(n_1\,n_0)|^2 = \tfrac{1}{3}. \qquad (23)$$

Der zu $n_0$ gehörige Index $n'$ ist hier mit $n_1$ bezeichnet.

Wenn der Grenzindex $n_0$ existiert, so können wir eine Reihe von Zahlen

$$n_0\;n_1\;n_2\;n_3\;\ldots$$

angeben, derart, daß

$$(n_k)' = n_{k+1} \quad \text{und} \quad W_{n_{k+1}} > W_{n_k}.$$

Dann ist jedesmal

$$(n_{k+1})'' = n_k.$$

Also wird für $k > 0$ aus (21)

$$\mu(n_{k+1}, n_k) = \mu(n_k, n_{k-1}) + 2$$

oder, nach (23),

$$\mu(n_k, n_{k-1}) = 2k. \quad (24)$$

Für $U_{n_k}$ erhält man nach (17')

$$U_{n_k} = U_{n_0} + \sum_{r=1}^{r=k} \mu(n_r, n_{r-1}) = k^2 + k + \tfrac{2}{3} \quad (25)$$

und für $|q(n_k, n_{k-1})|^2$ nach einer leichten Rechnung aus (16') und (24)

$$|q(n_k, n_{k-1})|^2 = \frac{k^2}{4k^2 - 1}. \quad (26)$$

Im vorstehenden haben wir angenommen, daß ein stationärer Zustand $n_0$ existiert, von dem aus nur ein einziger Übergang möglich ist. Nun werden wir noch kurz andeuten, wie man beweisen kann, daß ein solcher Zustand bzw. ein Grenzindex $n_0$ unbedingt existieren muß. Gibt es keinen Grenzindex, so kann man, mit beliebigem $n_0$ anfangend, $n_0' = n_1$ und $n_0'' = n_{-1}$ bilden; zu jedem von diesen wieder $n_1' = n_2$, $n_1'' = n_0$ und $n_{-1}' = n_0$, $n_{-1}'' = n_{-2}$ usw. Auf diese Weise erhalten wir eine Zahlenreihe

$$\ldots n_{-2}\, n_{-1}\, n_0\, n_1\, n_2 \ldots \quad (27)$$

Summiert man die den aufeinanderfolgenden Indizes entsprechenden Gleichungen (21), so sieht man unschwer ein, daß, wenn die Reihe (27) nach beiden Seiten ins Unendliche läuft, wenigstens ein Zustand $n_u$ von folgender Eigenschaft vorhanden sein muß: die beiden aus dem Zustande $n_u$ möglichen Übergänge sind mit einer Vermehrung der Energie verbunden[1]). Berücksichtigt man die Gleichung (20) und bezeichnet man mit $R$ die Wurzel

$$R = \sqrt{4U_n - \tfrac{5}{3}},$$

so folgt, daß für $n_u$

$$0 < R < 1 \quad (28)$$

---

[1]) Denn die Summation von (21) ergibt

$$\mu(n_{k+1}, n_k) = \mu(n_{k-m}, n_{k-m-1}) + 2(m+1).$$

Ist $k$ so gewählt, daß $\mu(n_{k+1}, n_k) > 0$ ist, so muß für genügend großes $m$ $\mu(n_{k-m}, n_{k-m-1})$ negativ werden, was die im Texte angegebene Behauptung beweist.

sein muß. Andererseits folgt nach einer elementaren Rechnung aus (15′), (20) und (16′) allgemein:

$$4\,|q\,(n^{n'}_{n''})|^2 = \frac{R^3 - 3\,R \pm 2}{R^3 - 4\,R} = 1 - \frac{1}{R\,(2 \mp R)}. \tag{29}$$

Nun ist $\frac{1}{R\,(2 - R)}$ für die der Ungleichung (28) genügenden Werte von $R$ stets positiv und größer als Eins; die rechte Seite von (29) wird also negativ, während die linke wesentlich positiv ist. Damit ist also bewiesen, daß die Reihe (27) nicht nach beiden Seiten unendlich fortschreiten kann. Wegen der Unmöglichkeit des Zustandes $n_u$ kann sie auch nicht ringartig geschlossen sein. Es muß also ein Grenzindex existieren, was zu beweisen war.

Die Gleichungen (24), (25) und (26) bilden also die einzige Lösung unseres Problems.

§ 3. Drückt man in (24) und (25) die dimensionslosen Hilfsgrößen $U_{n_k}$ und $\mu\,(n_k,\ n_{k-1})$ mit Hilfe von (18) durch $W_{n_k}$ und $\nu\,(n_k,\ n_{k-1})$ aus und wählt man die Numerierung der Indizes so, daß $n_k = k$ wird, so bekommt man

$$W_k = \frac{h^2}{8\,\pi^2\,A}\,(k^2 + k + \tfrac{2}{3}), \tag{25′}$$

$$\nu\,(k,\ k-1) = \frac{2\,k\,.\,h}{8\,\pi^2\,A}. \tag{27′}$$

Man sieht, daß diese Formeln von den Formeln der „klassischen“ Quantentheorie

$$W_k = \frac{h^2}{8\,\pi^2\,A}\,k^2, \tag{25″}$$

$$\nu\,(k,\ k-1) = \frac{(2\,k + 1)\,h}{8\,\pi^2\,A} \tag{24″}$$

abweichen, daß man aber diese Abweichung bis auf eine in $W_k$ additive Konstante formal beheben kann, wenn man $k$ in (24″) und (25″) halbzahlig annimmt. Auch bei dem Oszillator hat man, wie bekannt (l. c. I, S. 883), diese Annahme zu machen, um die klassischen Formeln mit den quantenmechanischen in Einklang zu bringen. Übrigens weichen unsere Formeln nur in einer zu $W_k$ additiven Konstante von den Formeln ab, die Heisenberg[1]) in seiner ersten Arbeit abgeleitet hat. Dennoch be-

[1]) l. c. A, S. 891. Die Energie $W_k$ soll nach Heisenberg zu $k^2 + k + \frac{1}{2}$ proportional sein.

deutet diese Abweichung unserer Meinung nach, daß das von Heisenberg angewandte Verfahren, wie es schon Born und Jordan (vgl. § 1) vermutet haben, vom Standpunkt einer folgerichtigen Quantenmechanik unzutreffend ist.

Wie schon Heisenberg gelegentlich bemerkt hat, scheint die Erfahrung zugunsten der quantenmechanischen Formeln zu sprechen. Die empirischen Gesetzmäßigkeiten, die bei der Untersuchung der sogenannten Störungen der Bandenlinien entdeckt wurden, zwangen schon Kratzer[1]) zu der Annahme, daß die Laufzahl $k$ in den klassischen Formeln (24″) und (25″) halbzahlig gewählt sein muß. In diesem Falle werden aber diese Formeln, wie bemerkt, mit den quantenmechanischen bis auf eine zu $W_k$ additive Konstante identisch. Es sei besonders hervorgehoben, daß aus den quantenmechanischen Formeln (wie auch aus den Formeln von Kratzer und von Heisenberg) das Ausfallen der Nullinie in den Bandenspektren ohne jede Zusatzannahme folgt. Die Bandenlinien bilden nämlich nach (24′) eine äquidistante Reihenfolge mit dem Frequenzunterschiede $\frac{h}{4\pi^2 A}$. Der positive Zweig beginnt aber mit dem Übergange $k = 1 \rightarrow k = 0$, also $\nu(1,0) = \frac{h}{4\pi^2 A}$, der negative Zweig beginnt dagegen mit $k = 0 \rightarrow k = 1$, also $\nu(0,1) = -\frac{h}{4\pi^2 A}$. Somit entsteht in der äquidistanten Reihe der Bandenlinien an der Stelle, wo der positive und negative Zweig zusammentreffen, eine Lücke $\left(\text{Frequenzunterschied } 2\cdot\frac{h}{4\pi^2 A}\right)$, die nach klassischer Auffassung dem Ausfallen der Nullinie entspricht. Nach der klassischen Theorie ist dagegen die Deutung des Ausfallens der Nullinie mit wesentlichen Schwierigkeiten verbunden[2]).

Was endlich die Formel (26) für $|q(k, k-1)|^2$ betrifft, so können wir eigentlich aus ihr keine Schlüsse über die Linienintensität ziehen, da $|q(k, k-1)|^2$ nur in dem Falle der betreffenden Übergangswahrscheinlichkeit proportional ist, wenn $q$ eine kartesische Koordinate bedeutet. Wohl aber scheint die geringe Abhängigkeit der $|q(k, k-1)|^2$ von der Laufzahl $k$ ($|q(k, k-1)|^2$ fällt von $\frac{1}{3}$ für $k = 1$ bis zu $\frac{1}{4}$ für

---

[1]) A. Kratzer, Sitz.-Ber. Bayr. Akad., Math.-phys. Kl. 1922, S. 107.

[2]) Annahme eines „halbzahligen“ Elektronenimpulses senkrecht zur Kernverbindung usw. Vgl. M. Born, Atommechanik I, S. 135—140.

$k = \infty$) mit der Tatsache im Einklange zu stehen, daß der Intensitätsverlauf in den Teilbanden gut zum Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz paßt.

§ 4. Es liegt nahe, sich auf die bei der Lösung des Rotatorproblems erhaltenen Ergebnisse stützend, eine Verallgemeinerung der quantenmechanischen Matrizenrechnung auf den Fall zyklischer Koordinaten zu versuchen. Eine solche Verallgemeinerung gelang mir aber nicht. Dennoch kann man unter Verwendung der im vorangehenden benutzten Berührungstransformstion (2) ein allgemeines Verfahren angeben, welches es ermöglicht, die zyklischen Koordinaten in einer dem klassischen Verfahren ganz ähnlichen Weise zu behandeln.

Man betrachte ein mechanisches System, dessen Hamiltonsche Funktion etwa von der folgenden Gestalt ist:

$$H = f(q_r, p_r) + \Phi(q_r, p_r)\, p_\varphi^2.$$

Die Koordinate $q_\varphi$ soll also zyklisch sein; $f$ und $\Phi$ bedeuten willkürliche Funktionen der übrigen Koordinaten und Impulse $q_r$ und $p_r$. Wir führen die Berührungstransformation (2) aus, ersetzen die Koordinaten durch die entsprechenden Matrizen und gehen zu der symmetrischen Energiematrix $\boldsymbol{H}$ über:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{q}_r, \boldsymbol{p}_r) + \boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{q}_r, \boldsymbol{p}_r)\, \boldsymbol{C}. \tag{30}$$

Es ist hier mit $\boldsymbol{C}$

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{p}_\varphi^2 - \boldsymbol{q}_\varphi^2 \boldsymbol{p}_\varphi^2 - 2\,\varepsilon\, \boldsymbol{q}_\varphi \boldsymbol{p}_\varphi - \tfrac{2}{3}\varepsilon^2 . \boldsymbol{1} \tag{31}$$

bezeichnet worden [vgl. Gleichung (7)], wo die Matrizen $\boldsymbol{q}_\varphi$ und $\boldsymbol{p}_\varphi$ nicht mehr den ursprünglichen zyklischen, sondern den transformierten periodischen Koordinaten entsprechen sollen. Es gilt (l. c. II, S. 563):

$$\varepsilon \dot{\boldsymbol{C}} = \boldsymbol{W}\boldsymbol{C} - \boldsymbol{C}\boldsymbol{W} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{C} - \boldsymbol{C}\boldsymbol{H} = (\boldsymbol{f} + \boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{C})\boldsymbol{C} - \boldsymbol{C}(\boldsymbol{f} + \boldsymbol{\Phi}\boldsymbol{C}).$$

Wegen der Vertauschbarkeit von $\boldsymbol{q}_\varphi$ und $\boldsymbol{p}_\varphi$ mit $\boldsymbol{q}_r$ und $\boldsymbol{p}_r$ ist auch $\boldsymbol{C}$ mit $\boldsymbol{f}(\boldsymbol{q}_r, \boldsymbol{p}_r)$ und $\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{q}_r, \boldsymbol{p}_r)$ vertauschbar, und demnach

$$\dot{\boldsymbol{C}} = 0.$$

$\boldsymbol{C}$ ist also eine zeitlich konstante Diagonalmatrix (vorausgesetzt, daß keine Entartung vorliegt).

Wir schreiben unsere Matrizen erst zweidimensional, dann aber spalten wir den Index $n$ in zwei Komponenten $n_1$ und $n_2$ derart, daß die Größen $C_{n_1 n_2}$, die wir vermittelst der Gleichungen

$$C(n_1, n_2;\; m_1, m_2) = \delta_{n_1 m_1} \delta_{n_2 m_2} C_{n_1 n_2}$$

einführen, nur von dem Index $n_1$ abhängig werden, so daß also

$$C_{n_1 n_2} = C_{n_1 m_2} = C_{n_1} \tag{32}$$

wird. Der Eindeutigkeit halber fordern wir noch, daß für

$$n_1 \neq m_1 \quad C_{n_1} \neq C_{m_1} \tag{32'}$$

wird. Somit zählt $n_2$ die verschiedenen $n$ mit gleichen $C(n, n)$ ab.

Nun ist wegen der Vertauschbarkeit von $\boldsymbol{q}_\varphi$ und $\boldsymbol{p}_\varphi$ mit allen $\boldsymbol{q}_r$ und $\boldsymbol{p}_r$

$$\boldsymbol{C}\boldsymbol{q}_r - \boldsymbol{q}_r\boldsymbol{C} = 0,$$

also

$$(C_{n_1} - C_{m_1})\, q_r(n_1, n_2;\; m_1, m_2) = 0.$$

Wegen (32') müssen demnach alle $\boldsymbol{q}_r$ und auch alle $\boldsymbol{p}_r$ in bezug auf die Quantenzahl $n_1$ Diagonalmatrizen sein:

$$q_r(n_1, n_2;\; m_1, m_2) = \delta_{n_1 m_1}\, q_{r\, n_1}(n_2, m_2) \text{ usw.}$$

Man kann somit zur Lösung von (30) folgendermaßen verfahren: man fixiere die Zahl $n_1$ und demnach auch den Wert von $C_{n_1}$; die Matrizen $\boldsymbol{q}_r$, $\boldsymbol{p}_r$ und $\boldsymbol{H}$ hängen dann nur von den Zahlen $n_2$ und $m_2$ ab, und die Zahl der Freiheitsgrade des Systems wird um Eins vermindert. Führt man die Lösung des so erhaltenen vereinfachten Problems durch, so findet man die Werte von $\boldsymbol{H}$ und $\boldsymbol{q}_r$ in ihrer Abhängigkeit von dem Parameter $C_{n_1}$ (man bemerke, daß $C_{n_1}$ keine Matrix, sondern eine konstante Zahl ist).

Obwohl das geschilderte Verfahren, das auch auf verwickeltere Fälle ausgedehnt werden kann, eigentlich einen Umweg bedeutet, schließt es sich doch am engsten an das übliche klassische Verfahren an und wird es vielleicht erlauben, durch Einführen und nachträgliches Wegtransformieren zyklischer Koordinaten die Lösung einer Anzahl von mechanischen Problemen zu erleichtern.

Moskau, Phys. Inst. d. I. Staatsuniv., Abt. d. theor. Phys., März 1926.

Nachtrag bei der Korrektur (22. Mai). Das zur Behandlung des Rotators angewandte Verfahren führt zu der Frage, ob es berechtigt ist zur Lösung eines Problems, das durch Angabe einer „klassischen“ Hamiltonschen Funktion definiert ist, eine „klassische“ kanonische Transformation der Variablen auszuführen und erst dann die transformierte Hamiltonsche Funktion nach Umschreiben in Matrizenform in die Quantenmechanik zu übernehmen. Das heißt, liegen zwei klassische Hamiltonsche Funktionen $H(p, q)$ und $H'(P, Q)$ vor, die vermittelst einer klassischen kanonischen Transformation ineinander übergeführt werden können und schreibt man $H$ und $H'$ in Matrizenform um, so fragt es sich, ob die nach den Regeln der Quantenmechanik durchgeführte

Lösung der beiden Hamiltonschen Probleme zu gleichen Energiewerten führt oder nicht.

Born, Heisenberg und Jordan (l. c., II, S. 565) haben die Vermutung geäußert, daß die allgemeinste kanonische Transformation der Quantenmechanik die Form

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{p}\boldsymbol{S}^{-1}, \qquad \boldsymbol{Q} = \boldsymbol{S}\boldsymbol{q}\boldsymbol{S}^{-1} \tag{33}$$

hat, wo $\boldsymbol{S}$ eine beliebige quantenmechanische Größe bedeutet. Dabei verstehen sie unter einer kanonischen Matrizentransformation eine Transformation, die der Bedingung

$$\boldsymbol{p}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{p} = \boldsymbol{P}\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{Q}\boldsymbol{P} \tag{34}$$

genügt; die kanonischen Gleichungen sind gegenüber einer solchen Transformation invariant. Es läßt sich zeigen (l. c., II, S. 577), daß im Falle nichtentarteter Systeme die Forderung, daß die Energie eindeutig bestimmt sein muß, die Willkür in der Wahl von $\boldsymbol{S}$ so weit einschränkt, daß die Transformation (33) zu einer bloßen Änderung der Phasenkonstanten ausläuft. Wäre somit die Vermutung von Born, Heisenberg und Jordan richtig, so sollte die Antwort auf die oben aufgeworfene Frage im allgemeinen negativ ausfallen.

Nun läßt es sich aber zeigen, daß die kanonischen Matrizentransformationen viel allgemeiner als (33) sind. Man betrachte z. B. unter vorläufiger Beschränkung auf Systeme von einem Freiheitsgrad eine klassische kanonische Transformation mit der Erzeugenden $V(q, P)$, die als eine Summe von endlich vielen Potenzprodukten von der Form $q^i P^k$ dargestellt sei. Man ersetze nun in $V$ die Größen $q$ und $P$ durch Matrizen $\boldsymbol{q}$ und $\boldsymbol{P}$ unter gleichzeitiger Ersetzung jedes Potenzproduktes $\boldsymbol{q}^i \boldsymbol{P}^k$ durch die Summe aller Produkte, die durch Permutation von $\boldsymbol{q}$ und $\boldsymbol{P}$ aus $\boldsymbol{q}^i \boldsymbol{P}^k$ gebildet werden können. Es läßt sich dann allgemein zeigen, daß die durch

$$\boldsymbol{p} = \frac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial \boldsymbol{q}}, \quad \boldsymbol{Q} = \frac{\partial \boldsymbol{V}}{\partial \boldsymbol{P}} \tag{35}$$

definierte Matrizentransformation der Forderung (33) genügt, also kanonisch ist[1]). Es ist somit $\boldsymbol{p}\boldsymbol{q} - \boldsymbol{q}\boldsymbol{p}$ eine Invariante der der klassischen nachgebildeten kanonischen Matrizentransformation (35).

Es ist mir bisweilen nicht gelungen zu beweisen, daß die Transformation (35) die Energiematrix $\boldsymbol{W}$ invariant läßt. Aber an einem einfacheren Beispiel habe ich mich überzeugt, daß dies wirklich der Fall

[1]) Es ist nur in speziellen Fällen möglich, $\boldsymbol{P}$ und $\boldsymbol{Q}$ aus (35) durch eine endliche Summe von Potenzprodukten in $\boldsymbol{p}$ und $\boldsymbol{q}$ auszudrücken.



ist und vermute, daß diesem Ergebnis eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Ist diese Vermutung richtig, so ist die am Anfang des Nachtrages erwähnte Frage, wenn nicht allgemein, so doch in vielen Fällen zu bejahen, denn es ist gleichgültig, ob die Transformation (35) vor oder nach der Umschreibung der klassischen Hamiltonschen Funktion in der Matrizenform ausgeführt wird.

Auf die diesbezügliche Frage hoffe ich in einer weiteren Mitteilung näher einzugehen.

Die in diesem Nachtrag enthaltenen Ausführungen sind allerdings auf den Fall beschränkt, daß $p$, $q$ und $P$, $Q$ Librationskoordinaten sind, da zyklische Variablen in der quantentheoretischen Matrizenform nicht dargestellt werden können. Somit können wir nicht umhin, den Rotator quantenmechanisch durch eine in Librationskoordinaten ausgedrückte Hamiltonsche Funktion zu definieren. Die angedeuteten Betrachtungen lassen es aber plausibel erscheinen, daß die Energiewerte des Rotators von der Wahl der Librationskoordinaten unabhängig sind.

Aus dem Institut für physikalische Grundlagen der Medizin,
Universität Frankfurt a. M.

# Compton-Effekt bei ausgedehnten Streukörpern.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **B. Rajewsky** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Mai 1926.)

Es wurde der Compton-Effekt an ausgedehnten Streukörpern untersucht. Die Wellenlängenänderung erwies sich als ein Vielfaches der Comptonschen Konstante. Die Ergebnisse lassen sich als ein dem mehrfachen Streuungsvorgang entsprechender mehrfacher Compton-Effekt deuten.

Bei der Bestrahlung großer Volumina mit Röntgenstrahlen (wie es z. B. bei den therapeutischen Bestrahlungen der Fall ist) kommt für die im bestrahlten Medium herrschenden Strahlungsintensitäten den Streustrahlen eine besondere Bedeutung zu. Die durch Streustrahlen hervorgerufene Vergrößerung der lokalen Strahlungsintensitäten beträgt bis etwa 50 Proz. der Primärstrahlung an der Oberfläche, 100 Proz. und weit darüber in den tieferen Schichten des Mediums. Diese großen Zusatzintensitäten der Streustrahlen lassen einen mehrfachen Streuungsvorgang im bestrahlten Medium annehmen. Es schien deswegen besonders interessant, den Compton-Effekt bei solchen Bestrahlungsbedingungen, d. h. bei großem Volumen des Streukörpers zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde ein Paraffinblock, 20 × 20 × 20 cm groß, als Streukörper in der hier skizzierten Versuchsanordnung (Fig. 1) verwendet. In dem Block wurden von verschiedenen Seiten zylindrische Kanäle „*aa*" ausgebohrt und mittels der so gebildeten Luftsonden die im Innern des Blockes entstehenden Streustrahlen in parallelen Strahlenbündeln der Ionisationskammer des Meßinstrumentes bzw. dem Spektrographen zugeführt. Die Höhe, Länge und Richtung der Sonden konnte beliebig variiert werden. Je nach

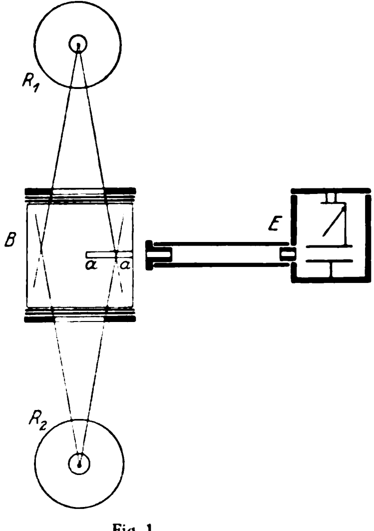


Fig. 1.

Bedarf konnten sie durch Paraffinstäbchen ausgefüllt werden. Zur Vergrößerung der Strahlungsintensitäten wurden bei den Messungen in den mittleren Schichten (etwa 10 cm Tiefe) zwei symmetrisch angebrachte Röntgenröhren gleichzeitig benutzt. Es wurden durch Filtration homogenisierte Strahlengemische benutzt und mittels Absorptions- und Spektralanalyse untersucht. Als Meßinstrument diente ein Dessauer-Backsches Elektroskop bzw. ein Spektrograph von Seemann.

Die Abschwächungskoeffizienten wurden bei der Absorptionsanalyse in Aluminium und in Kupfer gemessen und die effektiven Wellenlängen nach Richtmyer bestimmt. Der größte Fehler betrug $< 1$ Proz.

Die Streustrahlen erwiesen sich weicher als die Primärstrahlen. Die Änderung der Wellenlänge $\delta\lambda$ betrug dabei entsprechend dem mehrfachen Streuungsvorgang in großem Volumen ein Vielfaches der Comptonschen Konstante $\Delta\lambda$ und zeigte eine Abhängigkeit von der Feldgröße, Strahlenhärte und Sondenlage. Die Homogenität der Strahlung war gestört.

Um festzustellen, ob der beobachtete Effekt wirklich ein Volumeneffekt ist, wurden einige Meßreihen bei gleicher Versuchsanordnung, aber mit eng ausgeblendeten primären Strahlenbündeln (Blende 2 cm Durchmesser) ausgeführt. Die Ergebnisse zeigten eine schroffe Verminderung der Wellenlängenänderung $\delta\lambda$ (einfacher Compton-Effekt).

Das bei großen Voluma auftretende größere $\delta\lambda$ läßt sich demnach als ein mehrfacher Compton-Effekt deuten.

Die folgende Tabelle gibt einige der erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 1.

Primärstrahlung.

187 kV; Filter: 0,5 mm Cu + 1,0 mm Al; $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Al} = 0{,}228$; $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Cu} = 1{,}478$;
Heterogenitätsgrad 2,2 Proz.; $\lambda_{eff} = 0{,}175$ Å.

Sekundärstrahlung.

Gemessen im Winkel von 90° zum Zentralstrahl.

| Blende | Sondenabstand von der Blende cm | $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{Al}$ | Heterogenitätsgrad Proz. | $\lambda_{eff}$ | $\delta\lambda$ | $\frac{\delta\lambda}{\Delta\lambda}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 cm Durchmess. | 10 | 0,388 | 15,6 | 0,255 | 0,080 | 3,3 |
| 20 × 20 cm² . . | 10 | 0,399 | — | 0,258 | 0,083 | 3,4 |
| 20 × 20 cm² . . | 2 | 0,425 | 22,5 | 0,268 | 0,093 | 3,87 |
| 2 cm Durchmess. | 2 | 0,262 | — | 0,198 | 0,023 | 0,96 |

Frankfurt a. M., Mai 1926.



# Über die lichtelektrische Leitfähigkeit im Steinsalz.

Von **A. Arsenjewa** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1926.)

**Die elektrische Leitfähigkeit des mit Röntgenstrahlen vorbestrahlten Steinsalzes wurde proportional der absorbierten Lichtenergie und unabhängig von der Wellenlänge im Gebiete 580 — 420 mμ gefunden. In letzter Beziehung steht dieses Resultat im Widerspruch mit demjenigen von Guylai.**

Wie Röntgen und Joffé[1]) seinerzeit gezeigt hatten, wird die Leitfähigkeit des mit Röntgenstrahlen vorbehandelten Steinsalzes durch Belichtung mit sichtbarem Licht stark vergrößert. Das Auftreten des Halleffektes[2]) zeigt, daß man es in diesem Falle mit Elektronenleitung zu tun hat. Die elektrische Leitfähigkeit kann dadurch erklärt werden, daß durch das sichtbare Licht ein Photoeffekt an Natriumteilchen auftritt, die durch vorherige Röntgenbestrahlung erzeugt worden sind. Über den Zusammenhang der elektrischen Leitfähigkeit mit der absorbierten Lichtenergie sind zwei Annahmen gemacht worden. Entweder ist die Leitfähigkeit der absorbierten Lichtenergie oder der Anzahl der absorbierten Lichtquanten direkt proportional. Im ersteren Falle ist das Verhältnis der Leitfähigkeit zur absorbierten Energie unabhängig von der Wellenlänge (wie es bei der Absorption der Röntgenstrahlen in Gasen beobachtet wird, infolge der Bildung sekundärer Elektronen). Im zweiten Falle steigt dieses Verhältnis proportional der Wellenlänge des Lichts, wie es Gudden und Pohl für den Primärstrom beim Diamanten nachgewiesen haben.

Die vorliegende Arbeit, die auf Veranlassung von Professor A. Joffé unternommen wurde, hatte den Zweck, diese Frage zu entscheiden. Sie bestätigte die erste der beiden oben genannten Annahmen, während die nach ihrer Beendigung erschienene Arbeit von Guylai zu der zweiten Behauptung geführt hat. Die Untersuchungsmethode unterschied sich lediglich dadurch, daß wir die Leitfähigkeit und Absorption an demselben Kristall für jede Wellenlänge gemessen haben, während Guylai die mittlere Absorptionskurve mit der mittleren Leitfähigkeitskurve für einige Kristalle verglich.

Die Messung wurde folgendermaßen ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine 1000kerzige Pointolitelampe (Bogenpunktlampe), die mit Akkumulatorenstrom gespeist wurde. Das doppelt spektral zerlegte

[1]) Röntgen und Joffé, Ann. d. Phys. **64**, 1, 1922.
[2]) P. Lukirsky, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1916.

Licht ging durch den Kristall senkrecht zu den Stromlinien und fiel auf eine Kaliumphotozelle. Die beiden vom Licht durchsetzten Flächen waren gut poliert. Zur Bestimmung der Absorption wurde die durchgelassene Lichtintensität mit der Intensität des Lichts verglichen, welches durch einen gleichen ungefärbten Steinsalzkristall gegangen war. Die auffallende Lichtenergie wurde mittels einer linearen Thermosäule gemessen. Vor jeder Messung wurde nach dem Vorschlage von Herrn R. Pohl der Kristall durch Bestrahlung mit ultrarotem Licht in den normalen Zustand versetzt. Nach der Ablesung des Thermostroms wurde die Thermosäule entfernt und das durch sie aufgefangene Licht auf den Kristall geworfen. dessen Leitfähigkeit darauf bestimmt wurde. Dabei haben wir den Dunkelstrom abgezogen, den Polarisationsstrom aber dazugerechnet. Gleich darauf folgte dann die Absorptionsmessung, indem der Strom an der Photozelle einmal beim Durchgang durch den gefärbten, dann durch einen genau in gleiche Stellung gebrachten ungefärbten Kristall abgelesen wurde. Die Wiederholung des ganzen Versuches hat immer Werte innerhalb der Fehlergrenzen geliefert.

Die Messung im roten Teil ist wegen zu schwacher Absorption weniger genau (wir gingen bis zum Absorptionskoeffizienten von 0,075 herunter). Die Ausbreitung ins Ultraviolette ist durch die schwache Lichtintensität erschwert. Aus diesen Gründen erstrecken sich unsere Messungen nur auf das Gebiet 580 bis 420. Die Ergebnisse der Messungen sind in folgender Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1.

| Wellenlänge mμ | Energie gem. | Energie Mittelwert $\bar{q}$ | Leitfähigkeit $\sigma$ | Photostrom | | Absorptionskoeffizient $\alpha$ | $\frac{\sigma}{\alpha q}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gefärbt | ungefärbt | | |
| 580 | 24,7<br>24,5 | 24,6 | 220 | 1972 | 2120 | 0,0705 | 128 |
| 560 | 21,5<br>21,5 | 21,5 | 275 | 4095<br>4240 | 4530<br>4690 | 0,096 | 133 |
| 540 | 8,85<br>8,85 | 8,85 | 200 | 3597 | 4360 | 0,175 | 128 |
| 500 | 4,3<br>4,2 | 4,25 | 250 | 6390 | 11720 | 0,457 | 128 |
| 460 | 2,85<br>2,90 | 2,87 | 252 | 52,5 | 168 | 0,685 | 127 |
| 440 | 2,2<br>2,0<br>2,1 | 2,1 | 174 | 43 | 125 | 0,655 | 126 |
| 420 | 0,70<br>0,60 | 0,65 | 40,5 | 8240 | 14,500 | 0,432 | 144 |

Die Tabelle 2 gibt die Schätzung der Fehlergrenzen und die Abweichung von den beiden oben erwähnten Gesetzen an (der Konstanz des Verhältnisses $\frac{\text{Leitfähigkeit}}{\text{absorbierte Energie}}$ und deren Proportionalität mit der Wellenlänge).

Tabelle 2.

| Wellenlänge mμ | Fehlergrenzen in Proz. | | | Gesamtfehler in Proz. | Fehlergrenzen | Abweichung von 129 | $\frac{\sigma}{\alpha q}$ nach dem Proportionalitätsgesetz | Abweichungen von der Proportionalität |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $q$ | $\sigma$ | $\alpha$ | | | | | |
| 580 | 0,5 | 2,5 | 4 | 7 | 128 ± 9 | — 1 | 150 | — 22 |
| 560 | 0,25 | 3 | 1,5 | 5 | 133 ± 6 | + 4 | 144 | — 11 |
| 540 | 0,6 | 5 | 1 | 6,6 | 128 ± 9 | — 1 | 140 | — 12 |
| 500 | 1 | 4 | 0,5 | 5,5 | 128 ± 7 | — 1 | 129 | — 1 |
| 460 | 1,5 | 2,5 | 3 | 7 | 127 ± 9 | — 2 | 117 | + 10 |
| 440 | 2 | 2 | 1 | 5 | 126 ± 6 | — 3 | 114 | + 12 |
| 420 | 5 | 6 | 1 | 12 | 144 ± 18 | + 15 | 108 | + 37 |

Wie man sieht, bleiben die Abweichungen von der ersten Formel innerhalb der Fehlergrenzen, während das zweite Gesetz außerhalb dieser Grenzen liegt. Berechnet man entsprechend die Fehlergrenzen der Guylaischen Zahlen aus den in der Arbeit angegebenen Messungen, so bekommt man zwar größere Abweichungen: da aber auch das Gebiet der untersuchten Wellenlängen größer ist, lassen sich seine Zahlen nicht mit der Konstanz von $\frac{\sigma}{\alpha q}$ vereinigen. Die Messungen von Guylai im kontinuierlichen Spektrum, in denen er auch eine Stütze der Quantenformel sieht, lassen sich ebensogut, wenn nicht besser durch die Proportionalität zur absorbierten Energie darstellen. Die Unterschiede beider Formeln liegen in diesem Falle innerhalb der Fehlergrenzen von Guylai. In der Fig. 1 sind zum

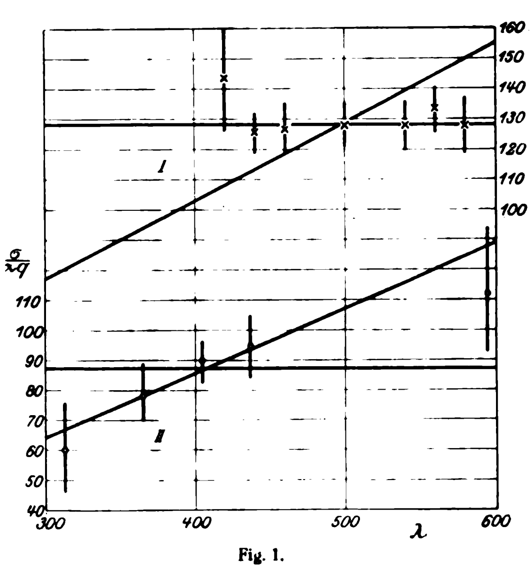



Fig. 1.

Vergleich die Messungen samt den geschätzten Fehlergrenzen aufgetragen. Die Kreuze (×) bedeuten unsere Messungen (Kurve 1), die Kreise die von Guylai (Kurve 2). Was die systematischen Fehler betrifft, so wäre hier an erster Stelle an die Beimischung des diffusen weißen Lichtes zum Spektrum zu denken. Da die Lichtintensität von Rot nach Violett im allgemeinen stark abnimmt, so würde die Beimischung von rotem Licht zum blauen die Lichtenergie $q$ sehr stark, die Leitfähigkeit aber unmerklich vergrößern und folglich das Verhältnis $\frac{\sigma}{\alpha q}$ verkleinern. Die Beimischung von blauem Licht zum gelben und grünen würde dagegen das $\sigma$ stark, das $q$ aber unwesentlich vergrößern, folglich $\frac{\sigma}{\alpha q}$ vergrößern. Infolgedessen müßte die Kurve für große Wellenlängen höher, für kleine tiefer liegen, d. h. die Kurve würde sich der quantenmäßigen von Guylai gefundenen nähern. In der Beschreibung des Versuchs von Guylai sehen wir aber keinen Grund, diese Korrektion in größerem Maße als in unserem zu vermuten. Die Anbringung dieser Korrektion an unsere Messungen würde unsere Resultate noch weiter von der Quantenformel entfernen.

Wäre unser Ergebnis richtig, so müßte man die Gültigkeit des Quantengesetzes nur für die primären Elektronen voraussetzen und außerdem annehmen, daß die mit größerer Geschwindigkeit herausgeschleuderten Elektronen einer sekundären Ionisation fähig sind. Ist die Ablösungsarbeit $P$ eines Elektrons klein gegen $h\nu$, so kann man unabhängig von $\nu$ die durch absorbierte Energie $U$ ausgelösten Elektronen (primäre und sekundäre zusammengerechnet) gleich $\frac{U}{P}$ setzen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, 6. Juni 1925.

---

**Berichtigung**

zu der Arbeit von Erich Rumpf, Über die lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung und die rote Grenze [1]).

Auf S. 165 lies das erste Wort im Kleindruck unter der Überschrift: Kritischer statt Kinetischer.

[1]) ZS. f. Phys. 37, 165, 1926.

# Polarisierte und unpolarisierte Phosphoreszenz fester Farbstofflösungen.

Von **Peter Pringsheim** und **S. J. Wawilow** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Mai 1926.)

Farbstoffe besitzen in festen Lösungen neben den Fluoreszenzbanden, die ihnen auch in flüssiger Lösung eigentümlich sind, stets im Gebiete größerer Wellenlängen auch noch weitere Emissionsbanden, die in der Fluoreszenz meist relativ schwach sind, im Nachleuchten dagegen stärker hervortreten und in der Phosphoreszenz bei — 180° allein noch vorhanden sind. Diese „Phosphoreszenzbanden" sind im Gegensatz zu den „Fluoreszenzbanden" sowohl während der Erregung als auch im Nachleuchten vollständig unpolarisiert. Infolge von Überlagerung der beiden Bandenarten kann je nach dem Vorherrschen der einen oder anderen der Polarisationsgrad sowohl in der Gesamtemission als auch für die einzelnen Wellenlängengebiete im Emissionsspektrum sehr verschieden sein. Unter dieser Voraussetzung lassen sich alle Beobachtungen, die an festen Lösungen verschiedener Farbstoffe (Fluoreszein, Eosin, Äsculin, Rhodulin, Rhodamin, Tetrajodfluoreszein, Scharlachrot) in Zucker und Gelatine gemacht wurden, einheitlich deuten.

Während die erste Veröffentlichung [1]), in der das Auftreten polarisierter Phosphoreszenz einer festen Farbstofflösung bei polarisierter Erregung beschrieben wurde, die Angabe enthielt, daß für die „Fluoreszenz" [während der Erregung [2])] und die „Phosphoreszenz" [nach Abschluß der Erregung [2])] im Polarisationsgrad $p$ keinerlei Unterschied zu beobachten sei, wurde bald darauf sichergestellt [3]), daß bei der Temperatur der flüssigen Luft die Phosphoreszenz derselben festen Lösungen bei gleichzeitigem, deutlichem Farbenumschlag ins Rötliche nicht mehr oder doch nur sehr schwach polarisiert war, während die Fluoreszenz annähernd dieselbe Farbe wie bei Zimmertemperatur und auch noch sehr deutliche Polarisation aufwies. Diese Beobachtungen wurden damals an Lösungen von Uranin und Eosinnatrium in eingefrorenem Alkohol sowie in Gelatine angestellt. Neuerdings [4]) gelang es nun, sehr kräftig phosphoreszierende

[1]) A. Carrelli und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **17**, 287, 1923.

[2]) Wir benutzen die Bezeichnungen „Fluoreszenz" und „Phosphoreszenz" der Kürze halber weiter in dem oben angedeuteten Sinne, obwohl natürlich „Phosphoreszenzbanden", wenn solche wie in dem hier von uns untersuchten Falle neben reinen Fluoreszenzbanden vorhanden sind, im Spektrum der so definierten „Fluoreszenz" stets mit enthalten sind; denn unvermeidlich gelangt während der Erregung auch solches Licht zur Beobachtung, das in einem vorangehenden Zeitpunkt angeregt worden ist. Korrekter wäre es somit, in diesen Fällen immer „Fluoreszenz + Phosphoreszenz" zu sagen.

[3]) A. Carrelli und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **18**, 317, 1923.

[4]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ebenda **35**, 920, 1926.

feste Farbstofflösungen in Zucker zu erhalten, deren Nachleuchten in manchen Fällen über eine volle Minute verfolgt werden konnte; soweit sie daraufhin untersucht worden waren, zeigte sich selbst bei diesen relativ langsam abklingenden Phosphoren während der vollen Emissionsperiode das Nachleuchten nach vorangehender polarisierter Erregung gleichmäßig stark polarisiert.

Eine Sonderstellung unter diesen „Zuckerphosphoren" nahm der mit Äsculin aktivierte insofern ein, als die Nachleuchtfarbe von der Phosphoreszenzfarbe völlig verschieden war: diese hellblau, jene rein grün. Da somit der Äsculinzuckerphosphor schon bei Zimmertemperatur ein Verhalten zeigte, das dem anderer fester Farbstofflösungen bei tiefer Temperatur analog zu sein schien, so war zu erwarten, daß auch hier wieder bei polarisierter Erregung allein die Fluoreszenz partiell polarisiert sein würde, nicht aber die Phosphoreszenz. Diese Erwartung ist durch den Versuch durchaus bestätigt worden und es haben sich daran einige weitere Beobachtungen anschließen lassen, die, ohne die vorliegenden ungemein komplexen Probleme vollständig zu lösen, doch einen Beitrag zu ihrer weiteren Klärung liefern.

Zur Lumineszenzerregung diente durchweg die durch ein Glansches Prisma linear polarisierte Strahlung einer Weule-Kohlebogenlampe. Der Polarisationsgrad der Lumineszenzstrahlung wurde in fast allen Fällen auf zweierlei Weise gemessen, nämlich sowohl mit einer Savartschen Platte und kompensierendem Glasplattensatz als auch mit einem König-Martensschen Spektralphotometer nach der früher von dem einen von uns beschriebenen Methode [1]). Wo es sich um den Zusammenhang zwischen Polarisationsgrad und Wellenlänge des Lumineszenzlichtes handelte, konnte natürlich nur das zweite Verfahren quantitative Resultate ergeben, die aber immerhin durch Verwendung von geeigneten Lichtfiltern in Verbindung mit der Savartplatte qualitativ kontrolliert wurden. Zur Untersuchung der Phosphoreszenz wurden die Präparate in das gleichfalls früher schon beschriebene [2]) schnell laufende Becquerelphosphoroskop eingesetzt; in diesen Fällen wurde die volle Strahlung der Weulelampe auf die vordere Phosphoroskopöffnung konzentriert, während bei Beobachtung der Fluoreszenz möglichst alle Wellenlängen, die sich mit dem Emissionsgebiet des betreffenden Farbstoffes überdeckten, ausgefiltert waren. Zur photographischen Aufnahme der Lumineszenzspektren diente ein kleiner

---

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **32**, 721, 1925.
[2]) A. Carrelli und P. Pringsheim, l. c.

Prismenspektrograph von geringer Dispersion, aber sehr großer Lichtstärke, und da es nicht darauf ankam, eine möglichst große Auflösung zu erzielen, wurde stets mit einer Spaltbreite von 0,5 mm gearbeitet. So kamen wir fast immer mit Expositionszeiten von wenigen Minuten aus.

Um den zunächst subjektiv beobachteten Unterschied zwischen der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzfarbe des Äsculinzuckerphosphors genauer definieren zu können, wurden beide Spektra mit dem Spektralphotometer durchgemessen, wobei als Vergleichslichtquelle eine vorher mit Hilfe einer Hefnerkerze auf ihre spektrale Energieverteilung geeichte Glühlampe diente. Die Kurven 1 und 2 der Fig. 1 stellen die Ergebnisse dieser Messungen graphisch dar; doch sind die absoluten Ordinatenmaßstäbe für die beiden Kurven nicht dieselben: in Wahrheit müßte die ganze Kurve 2 unterhalb des entsprechenden Teiles der Kurve 1 verlaufen, da ja in dem Fluoreszenzlicht entsprechend dem in Anmerkung 2, S. 705 Gesagten das Phosphoreszenzlicht immer mit enthalten sein muß. Tatsächlich ist der relativ flache Abfall auf der langwelligen Seite der Kurve 1 der Überlagerung der in 2 allein noch vorhandenen Bandengruppe zuzuschreiben; in einer flüssigen Lösung von Äsculin in Wasser oder Glycerin, die keinerlei Phosphoreszenz aufweist, verläuft die Intensitätskurve der im übrigen ganz an der gleichen Stelle liegenden Fluoreszenzbande nach Rot zu sehr viel steiler. Genaue numerische Angaben über das Intensitätsverhältnis zwischen den Phosphoreszenz- und den Fluoreszenzbanden sind darum ohne Interesse, weil es je nach der Präparation des Phosphors, sowohl was die Farbstoffkonzentration als auch andere schwer kontrollierbare Nebenumstände angeht, stark variiert.

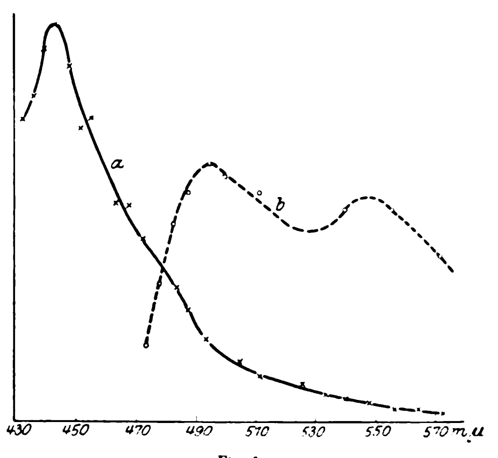



Fig. 1.
a Fluoreszenzbande } des Äsculinzuckerphosphors.
b Phosphoreszenzbande }

Fig. 2 reproduziert in den Aufnahmen *a* und *b* das Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzspektrum eines Äsculinzuckerphosphors bei + 20°, wobei für das zweite die Expositionsdauer so gewählt wurde, daß seine an sich viel kleinere Intensität mit der des ersten vergleichbar ist.

*c* wurde unter denselben Bedingungen und mit gleicher Expositionsdauer wie *b* aufgenommen, nur war dabei der Phosphor auf — 180° abgekühlt. Die Spektrogramme sind in voller Übereinstimmung mit dem photometrischen Befund: in der Fluoreszenz überwiegt bei weitem eine breite und verwaschene Bande mit einem sehr starken Maximum bei 440 m$\mu$ und einem bedeutend schwächeren bei 490 m$\mu$, während zwei weitere Maxima bei 540 m$\mu$ und 600 m$\mu$, auf der Photographie noch eben zu erkennen, in der Photometerkurve nicht mehr zum Ausdruck kommen; in der Phosphoreszenz dagegen fehlt das erste Maximum vollständig und dasjenige bei 540 m$\mu$ hat die größte Intensität; bei Abkühlung auf — 180° wächst die Helligkeit der langwelligen Phosphoreszenzbanden noch weiter stark an.

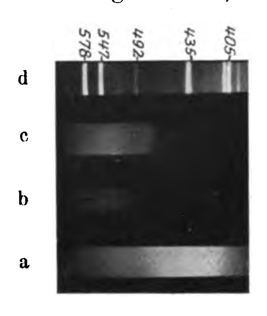



Fig. 2.
Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Äsculin in Zucker.
*a* Fluoreszenz bei + 20°.
*b* Phosphoreszenz bei + 20°.
*c* Phosphoreszenz bei — 180°.
*d* Hg-Bogenspektrum.

In Tabelle 1 sind in der zweiten Vertikalkolonne die am Äsculinphosphor während der Erregung für die einzelnen Teile des Fluoreszenzspektrums gemessenen Polarisationsgrade zusammengestellt: die starke Abnahme der *p*-Werte beim Übergang von Blau nach Grün ist unverkennbar. Analoge Messungen in der spektral sehr ähnlich verlaufenden Fluoreszenzbande einer Äsculin-Glycerinlösung geben, wie aus der ersten Vertikalspalte der Tabelle ersichtlich, über das ganze Spektralgebiet hin gute Konstanz der Polarisationsgrade[1]). Die Phosphoreszenz des Äsculin-

Tabelle 1. Polarisationsgrad *p* der Äsculinlumineszenz als Funktion der Wellenlänge $\lambda$ im Emissionsspektrum.

| Äsculin in wasserhaltigem Glycerin | Fluoreszenz | Äsculin in Zucker | Fluoreszenz | Äsculin in Zucker | Phosphoreszenz + 20° |
|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ in m$\mu$ | *p* in Prozent | $\lambda$ in m$\mu$ | *p* in Prozent | $\lambda$ in m$\mu$ | *p* in Prozent |
| 443 | 30 | 430 | 38 | | |
| 451 | 30 | 436 | 38,2 | | |
| 468 | 32 | 451 | 39 | 478 | 7 |
| 511 | 31 | 468 | 38,5 | 488 | 8 |
| 540 | 31 | 499 | 35 | 501 | 2 |
| | | 540 | 28,0 | 540 | 0 |
| | | 556 | 27,0 | 564 | 0 |
| | | 572 | 24,7 | | |

[1]) Diese Unabhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge des Fluoreszenzlichtes in einer flüssigen Lösung ist in voller Übereinstimmung mit

zuckerphosphors endlich ist bei Zimmertemperatur nur in ihren wenig intensiven blauen Ausläufen schwach polarisiert, in der kräftigen grüngelben Bandengruppe dagegen ist durchweg $p = 0$: und da diese bei tiefen Temperaturen noch stärker vorherrscht, erscheint dann die Gesamtemission als vollkommen unpolarisiert. Es muß angemerkt werden, daß auch die Werte für den Polarisationsgrad der Fluoreszenz von Zuckerphosphoren keine absolute Bedeutung beanspruchen können, sondern für verschiedene Materialproben stark variieren, wie das ja übrigens für Lösungen in Glycerin ebenfalls gilt, bei denen Temperatur, Wassergehalt und Farbstoffkonzentration einen großen Einfluß haben. Außer von der letzteren hängt in den Zuckerphosphoren $p$ wesentlich von der optischen Reinheit der Präparate ab, die in den besten Exemplaren unmittelbar nach der Herstellung glasklar sind, im Laufe der Zeit aber stets trübe, depolarisierend wirkende Stellen bekommen und in der Regel nach einigen Tagen völlig unbrauchbar werden. Während so z. B. der maximale Wert von $p$ (für $\lambda = 468\,\mathrm{m}\mu$) an verschiedenen Stücken zwischen 23 und 42 Proz. variierte, war jedoch der generelle Verlauf für die durch Tabelle 1 gegebene Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge in allen Fällen der gleiche.

Ganz ebenso wie in Zucker verhält sich, abgesehen von wesentlich kleineren Intensitäten des Nachleuchtens, Äsculin in fester gelatinöser Lösung: auch hier ist die Polarisation der Fluoreszenz stark, mit merklicher Abnahme beim Übergang nach größerer Wellenlänge; sie ist dagegen für die Phosphoreszenz wieder sehr gering, beträgt im Blau etwa 10 Proz. und wird im Grüngelb unmeßbar klein.

Wennschon das hier beschriebene Verhalten des Äsculins zu früheren Beobachtungen an anderen festen Farbstofflösungen im direkten Gegensatz zu stehen scheint, so ist es gleichwohl typisch für fast alle weiter von uns untersuchten Farbstoffe und bildet nur insofern einen extremen Grenzfall, als hier schon bei Zimmertemperatur eine Erscheinung klar hervortritt, die sonst unter diesen Versuchsbedingungen nur schwach angedeutet, erst bei — 180° voll zur Geltung kommt. Um dies zu beweisen, seien zunächst unsere am Rhodulin Orange N (von Bayer) als einem charakteristischen Beispiel angestellten Beobachtungen mitgeteilt, wobei wiederum Lösungen in Gelatine und in Zucker sich prinzipiell in nichts unterschieden. Die Fluoreszenz ist grün, stark polarisiert, und

dem früher von dem einen von uns erhaltenen Ergebnis. Vgl. S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **32**, 721, 1925.

zwar ziemlich gleichmäßig über das ganze Spektrum, die Phosphoreszenz bei + 20° ist etwas mehr gelblich, im ganzen noch fast so stark polarisiert wie die Fluoreszenz, doch zeigt der Polarisationsgrad bei spektraler Zerlegung schon einen deutlichen Abfall beim Übergang von Grün nach Rot; die Phosphoreszenz bei — 180° ist rein orange und praktisch ganz unpolarisiert. Die Koinzidenz der Hauptfluoreszenz- und Phosphoreszenzbande bei Zimmertemperatur und ihre Polarisation war schon von Wawilow und Lewschin spektralphotometrisch festgestellt worden; weitere Einzelheiten sind aus Tabelle 2 ersichtlich, die durch Auswertung photographischer Spektrogramme erhalten wurde. Die Zahlen der Tabelle bedeuten ungefähre Lage von Bandenmaximis, die in den kurzwelligen Fluoreszenzbanden einem ziemlich dichten kontinuierlichen Grunde überlagert sind, während die langwelligen Phosphoreszenzbanden sehr deutlich getrennt erscheinen. In jeder Beziehung analoge Resultate erhielten wir mit Fluoreszein, Eosin, Erythrosin, Tetrajodfluoreszein in Zucker und Gelatine gelöst; für die drei ersten sind die Wellenlängen der Emissionsbanden und deren relative Intensitäten, wie sie sich bei subjektiver Schätzung auf den Photogrammen feststellen ließen, in Tabelle 2 eingetragen. In Fig. 3 sind die Spektra des Erythrosinzuckerphosphors reproduziert, zum Vergleich ist das Fluoreszenzspektrum einer flüssigen Lösung von gleicher Konzentration in Wasser mit aufgenommen: in diesem fehlen die sich an das langwellige Ende der Fluoreszenzbande anschließenden Phosphoreszenzbanden vollständig, während sie zum mindesten auf der Originalplatte im Fluoreszenzspektrum des Zuckerphosphors schwach, aber doch deutlich zu erkennen sind.

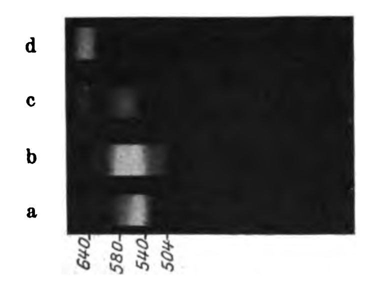



**Fig. 3.**
**Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Erythrosin.**
*a* Fluoreszenz in Wasser bei + 20°,
*b* Fluoreszenz in Zucker bei + 20°,
*c* Phosphoreszenz in Zucker bei + 20°,
*d* Phosphoreszenz in Zucker bei — 180°.

Ferner findet man in Tabelle 2 noch unter $T$ die gleichfalls nur der Größenordnung nach geschätzten Nachleuchtdauern der Phosphoreszenzbanden. Diese waren, wie man sieht, für die einzelnen Farbstoffe außerordentlich verschieden, während das Auftreten langwelliger unpolarisierter Phosphoreszenzbanden ihnen allen gemeinsam war. Und auch ein Farbstoff jener Gruppe, die wie Methylviolett oder Modebraun in flüssigen Lösungen überhaupt nicht fluoreszieren, in festen Lösungsmitteln dagegen,

Tabelle 2.
**Lumineszenzbanden verschiedener Farbstoffe in fester Lösung.**
$\lambda$ in $m\mu$.

| Farbstoff | $\Delta\nu \cdot 10^{-13}$ | Fluoreszenz bei + 20° | | Phosphoreszenz bei + 20° | | T sec | Phosphoreszenz bei — 180° | | T sec |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Äsculin . . | | 443 | sehr stark | — | | | — | | |
| | 6,6 | 490 | stark | 490 | schwach | | 490 | schwach | |
| | 5,7 | 540 | schwach | 540 | stark | 10 | 540 | sehr stark | 20 |
| | 5,7 | 600 | sehr schwach | 600 | schwach | | 600 | stark | |
| Rhodulin | | 536 | sehr stark | 536 | stark | | — | | |
| | 5,1 | 580 | " | 580 | " | | 590 | stark | |
| | 4,2 | 640 | schwach | 640 | sehr schwach | 10 | 650 | " | |
| | 5,7 | 720 | " | ? | | | — | | |
| Erythrosin | | 504 | schwach | — | | | — | | |
| | 4,0 | 540 | stark | — | | | — | | |
| | 3,6 | 580 | " | 580 | stark | $10^{-3}$ | — | | $10^{-3}$ |
| | 4,8 | 670 | schwach | 640 | schwach | | 640 | sehr stark | |
| Fluoreszein | | 527 | stark | 527 | stark | | 527 | schwach | |
| | 4,2 | 570 | schwach | ? | | 1 | 570 | " | 5 |
| | 5,7 | 640 | sehr schwach | ? | | | 640 | stark | |
| Eosin . . | 5,7 | | | 578 | stark | | — | | |
| | | | | 550 | schwach | $10^{-3}$ | 650 | stark | $10^{-2}$ |

wie früher gefunden wurde, bei Zimmertemperatur polarisierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz aufweisen, zeigte das gleiche Verhalten: das ganz willkürlich unter diesen Farbstoffen ausgewählte Victoriascharlach 4 R von Kahlbaum, das in Glycerin oder Wasser nicht merklich lumineszierte, ergab in Zucker sowohl als in Gelatine bei + 20° stark polarisierte grüne, bei — 180° ganz unpolarisierte orangerote Phosphoreszenz. Die einzige Ausnahme fanden wir bei Rhodamin B, das aber auch in anderer Beziehung, was seine Lumineszenzeigenschaften angeht, von dem Verhalten der übrigen Farbstoffe abweicht: Fluoreszenz und Phosphoreszenz dieser Substanz waren in Zucker wie in Gelatine bei Zimmertemperatur und bei — 180° immer von der gleichen Farbe (Gelborange) und immer völlig unpolarisiert. Dagegen ist die Fluoreszenz von Rhodamin B, wenn es in Glycerin gelöst ist, stark und sogar in wässeriger Lösung noch nachweisbar polarisiert [1]).

Alle von uns beobachteten Erscheinungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: die von uns untersuchten Farbstoffe besitzen in ihrem Lumineszenzspektrum zwei Banden bzw. Bandengruppen, die sich prinzipiell voneinander unterscheiden. Die erste, die wir als die „Fluoreszenzbande“

---

[1]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 138, 1923.

bezeichnen, tritt allein in die Erscheinung, solange die Substanz in flüssigen Medien gelöst ist und somit auch nur Fluoreszenz aufweist[1]; besitzt das Lösungsmittel hinreichende Zähigkeit, so ist diese Bande in der bekannten Weise partiell polarisiert. Sie bleibt in festen Lösungsmitteln, bei eventuellen geringfügigen spektralen Verschiebungen, erhalten, besitzt nun auch eine gewisse Nachleuchtfähigkeit und ist in Fluoreszenz und Phosphoreszenz gleichmäßig polarisiert. Hierzu kommt aber jetzt, stets nach größeren Wellen zu verschoben, eine neue Bande, die „Phosphoreszenzbande", deren Intensität, verglichen mit derjenigen der Fluoreszenzbande, während der Erregung nur gering ist, im Nachleuchten aber relativ stärker hervortritt und bei tiefen Temperaturen fast allein noch vorhanden ist; diese Phosphoreszenzbande ist immer vollständig unpolarisiert; im Äsculinzucker und in noch höherem Grade im Rhodaminzucker ist der sonst erst bei — 180° erreichte Zustand schon bei Zimmertemperatur gegeben. Da die beiden Bandengruppen nicht scharf gegeneinander abgegrenzt sind, sondern sich stets überschneiden, wird nicht nur die Polarisation der Gesamtstrahlung von dem Vorherrschen der einen oder der anderen Bandenart abhängen, sondern es wird auch bei spektraler Zerlegung der Polarisationsgrad abnehmen, wenn man im Emissionsspektrum vom kurzwelligen Teile, wo die polarisierte Fluoreszenzbande überwiegt, in das langwelligere Gebiet übergeht, in dem die Phosphoreszenzbande zum Leuchten mehr beiträgt. Der Erregungsprozeß muß für die Fluoreszenzbande direkter mit dem Absorptionsprozeß verknüpft sein als für die Phosphoreszenzbande, da ja in jenem die Vorzugsrichtung des Lichtvektors erhalten bleibt, in diesem aber nicht. Worin der Unterschied im Mechanismus wirklich besteht, ob vielleicht in der vollständigen Lostrennung des Leuchtelektrons im zweiten Falle oder in einer Energieübertragung durch Stöße zweiter Art, darüber läßt sich noch kaum eine Vermutung aussprechen; die einfachste Erklärungsmöglichkeit, daß nämlich die Fluoreszenz polarisiert, die Phosphoreszenz aber unpolarisiert ist, ist durch die Tatsache widerlegt, daß ja in den „Fluoreszenzbanden" polarisierte Phosphoreszenz beobachtet wird, und zwar von derselben Nachleuchtdauer, wie man sie in der unpolarisierten Phosphoreszenz findet. Und es ist sicher kein Zufall, daß für jeden Farbstoff die Nachleuchtdauer entweder in beiden Bandengruppen relativ lang ist (wie im Rhodulin) oder, wie im

[1]) Daß die Nachleuchtdauer selbst in so zähflüssigen Lösungsmitteln wie Glycerin die Größenordnung $T \sim 10^{-8}$ sec nicht übersteigt, ist neuerdings von E. Gaviola sichergestellt worden. ZS. f. Phys. **35**, 748, 1926.

Erythrosin, nur sehr kurz[1]). Spricht schon dieser Umstand dagegen, daß man die beiden Emissionsbanden etwa zwei ganz verschiedenen Mechanismen in den Molekülen zuzuschreiben hätte, so sei schließlich auch noch darauf hingewiesen, daß die Frequenzendifferenzen zwischen den einzelnen Teilbanden der beiden Bandengruppen auffallend gleichmäßige Werte besitzen, was sie als Glieder einer Bandenfolge erscheinen läßt Bei der allerdings nur sehr qualitativen Ausmessung, wie sie unsere Spektrogramme gestatteten, betrug diese Frequenzendifferenz bei allen von uns untersuchten Farbstoffen zwischen 4 und $6 \cdot 10^{13}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1926.

---

[1]) Damit soll nicht gesagt werden, daß $T$ für die beiden Bandenarten ganz gleich ist; im Gegenteil ist, wennschon von derselben Größenordnung, die Nachleuchtdauer der Phosphoreszenzbande merklich größer, so daß während des Abklingens ein gewisser Farbenumschlag in der Phosphoreszenz zu erkennen ist; derartige Erscheinungen haben schon E. Wiedemann und G. C. Schmidt an festen Gelatinelösungen beobachtet.

# Zur Frage nach der Gestalt der Kohlensäuremolekel.

Von **A. Eucken** in Breslau.

(Eingegangen am 14. Mai 1926.)

Es wird der Nachweis versucht, daß das ultrarote Spektrum der Kohlensäure entgegen der Auffassung Cl. Schaefers und B. Philipps'[1]), sowie Dennisons[2]) mit der Annahme einer völlig gestreckten Gestalt der Molekel vereinbar ist. Einige weitere Erscheinungen, aus denen sich Rückschlüsse auf die Gestalt der Kohlensäuremolekel ziehen lassen, werden diskutiert. Insgesamt ergibt sich für die gestreckte Gestalt eine erheblich höhere Wahrscheinlichkeit als für eine gewinkelte.

1. Durch die schönen Untersuchungen Cl. Schaefers und B. Philipps' über das ultrarote Spektrum der Kohlensäure[1]) sind wir zu der Kenntnis der intramolekularen Eigenschwingungen dieser Substanz in einer Vollständigkeit gelangt, wie wir sie z. Z. wohl bei keiner anderen dreiatomigen Molekel besitzen. Was die theoretische Deutung der erhaltenen Ergebnisse anlangt, so glauben Schaefer und Philipps in Übereinstimmung mit einer neueren Untersuchung Dennisons[2]) in ihnen einen Beweis für eine gewinkelte Gestalt der $CO_2$-Molekel erblicken zu müssen. Wenn auch der Gedankengang der genannten Autoren viel Überzeugendes an sich hat, so möge im folgenden doch versucht werden, zu zeigen, daß die Messungen anscheinend auch mit der Annahme einer völlig gestreckten Gestalt der $CO_2$-Molekel vereinbar sind, für die ich bereits vor einigen Jahren eingetreten war[3]). Im Anschluß hieran sollen noch einige weitere Kriterien besprochen werden, die sich gleichfalls für die Beurteilung der Gestalt der $CO_2$-Molekel verwerten lassen und die, wie es scheint, auch für eine gestreckte Gestalt derselben sprechen.

2. Je gestreckter die $CO_2$-Molekel ist, desto mehr muß offenbar die optische Wirksamkeit der einen der drei insgesamt vorhandenen Eigenfrequenzen in den Hintergrund treten; es handelt sich hierbei um diejenige Frequenz, die durch eine symmetrische Schwingung der O-Atome gegen das C-Atom verursacht wird. Setzt man nun (in Übereinstimmung mit unseren gesamten Erfahrungen über die Reichweite atomarer Kräfte) voraus, daß eine merkliche Bindung nur zwischen den O-Atomen und dem C-Atom, nicht aber zwischen den beiden O-Atomen untereinander besteht, so läßt sich leicht zeigen, daß diese Frequenz wegen der größeren Masse der beiden O-Atome kleiner sein muß als die unsymmetrische und

---

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926.
[2]) Phil. Mag. (7) **1**, 195, 1926.
[3]) ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1922; vgl. auch Barker, Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.



daher optisch stark aktive Schwingung, bei der in erster Linie das C-Atom gegen die O-Atome schwingt. Auch wenn daher die Molekel, wie es Schaefer und Philipps annehmen, nicht völlig gestreckt ist, sollte die von diesen als rascheste Grundfrequenz angenommene Bande (Wellenlänge 2,72 $\mu$) eine erheblich stärkere Absorption zeigen als die langwelligere unsymmetrische Grundfrequenz (4,25 $\mu$); in Wirklichkeit ist das Gegenteil der Fall [1]).

Sieht man dagegen die $CO_2$-Molekel als völlig gestreckt an, so muß die mittlere Grundfrequenz als solche optisch inaktiv sein, doch wird sie sich innerhalb von Kombinationsschwingungen indirekt bemerkbar machen. Von diesem Standpunkte aus hat man die Bande bei 4,25 $\mu$ als kürzeste Grundwellenlänge anzusehen, doch läßt sich die Wellenlänge der mittleren (inaktiven) Schwingung berechnen; sie sollte $\sqrt{\frac{M_{CO_2}}{M_C}} = 1,91$ mal größer sein als die kürzeste Grundwellenlänge ($M_{CO_2}$ = Molgewicht der $CO_2$, $M_C$ = Atomgewicht des C). Die Bande 2,72 $\mu$ kann unter diesen Umständen nicht mehr als Grundfrequenz angesprochen werden, doch läßt sie sich ausgezeichnet in das gesamte Schema einordnen, wenn man sie als Summationston $(\nu_1 + \nu_2)$ ansieht [2]) [3]).

---

[1]) Um den entgegengesetzten Befund mit der Theorie in Einklang bringen zu können, stützen sich Dennison sowie Schaefer und Philipps auf das von Bjerrum (Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 739, 1914, Fig. 2) angegebene Molekülmodell der Kohlensäure, bei dem aber entgegen der heutigen Auffassung über die Kettung der Atome in den Molekeln eine Bindung der O-Atome untereinander besteht, die etwa viermal stärker ist als die Bindung zwischen je einem O-Atom und dem C-Atom.

[2]) Für die Wahl der Bande 4,25 $\mu$ an Stelle der Bande 2,72 $\mu$ als erste (unsymmetrische) Grundschwingung kann noch folgendes Argument geltend gemacht werden: Aus den Frequenzen der intraatomaren Schwingungen einer gasförmigen Verbindung lassen sich mit einiger Annäherung bei zwei- und dreiatomigen Molekeln die Bindungsenergien zwischen den Atomen berechnen (vgl. A. Eucken, Lieb. Ann. **440**, 111, 1924). Für die Abtrennungsarbeit der beiden Sauerstoffatome aus der $CO_2$-Molekel ergeben sich auf diese Weise etwa 500 kcal pro Mol, wenn man die Bande 4,25 $\mu$ als erste Grundschwingung ansieht, dagegen 1180 kcal, wenn man dafür die Bande 2,72 $\mu$ verwendet. Der erstere Wert ist gut mit den sonstigen uns zur Verfügung stehenden thermischen Daten vereinbar; z. B. erhält man für die Zerlegung der Kohlensäure in ihre dampfförmigen Atome nach dem Hesseschen Satz den Energiebetrag 68 (Verbrennungswärme des festen C) + 150 (Verdampfungswärme des C) + 250 (Dissoziationswärme des $O_2$) = 468 kcal, der befriedigend mit dem oben angegebenen Wert übereinstimmt, während der aus der Bande 2,72 $\mu$ zu gewinnende Wert viel zu hoch liegt. (Betreffs der für die Dissoziationswärme des $O_2$ verwandten Zahl vgl. ZS. f. Elektrochem. **31**, 478, 480, 1925).

[3]) Allein aus der Tatsache, daß die Intensität der Bande 2,72 $\mu$ an die der Banden 4,25 und 14,7 $\mu$ größenordnungsmäßig herankommt, vermag man wohl

Was nun die Zweiteilung dieser Bande und einer Reihe weiterer Banden betrifft, so kommt die von Dennison sowie Schaefer und Philipps benutzte Erklärung, die auf der Annahme des Vorhandenseins eines dritten (kleinen, aber noch endlichen) Trägheitsmomentes beruht, bei Annahme einer gestreckten Gestalt der $CO_2$-Molekel selbstverständlich nicht in Frage. Wie Schaefer und Philipps selbst bemerken, läßt sich ja ohnehin gegen diese Berechnungsart ein recht schwerwiegendes Bedenken geltend machen: Warum erscheinen von dem ganzen, zu dem dritten (kleinsten) Trägheitsmomente gehörenden Rotationsspektrum stets nur zwei Glieder? Da die maximale Intensität dieses Rotationsspektrums nach der normalen (klassischen) Berechnungsart [1]) etwa bei der Quantenzahl $n = 2$ (bzw. 2,5) liegen sollte, ist nicht zu verstehen, warum dieses Spektrum bei $n = 1$ (bzw. 1,5) plötzlich vollkommen abbricht.

Die Deutung der Mannigfaltigkeit der tatsächlich vorhandenen Banden im Sinne des gestreckten Molekülmodells gelingt ohne besondere Schwierigkeiten, wenn man beachtet, daß die Schwingungen nicht streng harmonisch sind, wenn man daher bei der Bildung der Oberschwingungen und Kombinationsschwingungen zu der einfachen Formel

$$\nu = \sum \nu_x (m_x - n_x)$$

noch quadratische Zusatzglieder hinzunimmt, wie sie etwa von Hettner[2]) bzw. Born und Brody[3]) angegeben sind, d. h. wenn man sich der Formel:

$$\nu = \nu_1 (m_1 - n_1) + \nu_2 (m_2 - n_2) + \cdots + \nu_{11} (m_1^2 - n_1^2) \\ + \nu_{12} (m_1 m_2 - n_1 n_2) + \nu_{22} (m_2^2 - n_2^2) + \cdots$$

bedient. Einen Vergleich der nach dieser Formel (unter Verwendung empirisch zu bestimmender Werte für $\nu_1$, $\nu_2$ ... usw.) zu berechnenden Frequenzen mit den von Schaefer und Philipps angegebenen Messungsergebnissen [4]) ermöglicht nachfolgende Tabelle:

---

keinen wirklich entscheidenden Einwand gegen diese Auffassung herzuleiten. Die Tatsache, daß die Schwingungen der $CO_2$-Molekel offenbar stark anharmonisch sind (siehe weiter unten) dürfte sogar durchaus für die Möglichkeit sprechen, daß hier Kombinationsschwingungen verhältnismäßig stark hervortreten.

[1]) Dieselbe liefert bei ultraroten Banden, wie das Beispiel des HCl lehrt, die richtigen Ergebnisse.

[2]) ZS. f. Phys. **31**, 275, 1925.

[3]) Ebenda **6**, 140, 1921.

[4]) Nur die Bande bei 1,44 $\mu$ konnte nicht in das Schema eingeordnet werden. Nach Philipps (Dissertation Marburg 1925) ist es nicht ausgeschlossen, daß dieselbe von einer Verunreinigung der verwendeten Kohlensäure herrührt.

Ultrarote Banden der gasförmigen Kohlensäure.

$\nu_1 = 2295, \quad \nu_2 = 1223{,}5, \quad \nu_3 + \nu_{33} = 672{,}5,$

$\nu_{11} = 40, \quad \nu_{12} = 3{,}0, \quad \nu_{22} = 51{,}5.$

| Kombination | $\nu$ (Wellenzahl) ber. | $\lambda$ ($\mu$) ber. | $\lambda$ ($\mu$) beob. | $m_1$ | $n_1$ | $m_2$ | $n_2$ | $m_3$ | $n_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\nu_1 + \nu_{11}$ | 2335 | 4,28 | 4,25 | 1 | 0 | — | — | — | — |
| $\nu_2 + \nu_{22}$ | 1174 | 7,86 | inaktiv | — | — | 1 | 0 | — | — |
| $\nu_3 + \nu_{33}$ | 672,5 | 14,87 | 14,87 | — | — | — | — | 1 | 0[1] |
| $2\nu_1 + 4\nu_{11}$ | 4750 | 2,010 | 2,092 | 2 | 0 | — | — | — | — |
| $2\nu_1 + 8\nu_{11}$ | 4910 | 2,039 | 2,043 | 3 | 1 | — | — | — | — |
| $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{11} + \nu_{12} + \nu_{22}$ | 3612 | 2,768 | 2,768 | 1 | 0 | 1 | 0 | — | — |
| $\nu_1 + \nu_2 + \nu_{11} + 2\nu_{12} + 3\nu_{22}$ | 3718 | 2,691 | 2,685 | 1 | 0 | 2 | 1 | — | — |
| $\nu_1 + \nu_3 + \nu_{11} + \nu_{33}$ [2] | 3,008 | 3,325 | 3,277 | 1 | 0 | — | — | 1 | 0 |
| $\nu_2 + \nu_3 + \nu_{22} + \nu_{33}$ [2] | 1947 | 5,135 | — | — | — | 1 | 0 | 1 | 0 |
| $\nu_2 + \nu_3 + 3\nu_{22} + \nu_{33}$ [2] | 2049 | 4,880 | 4,880 | — | — | 2 | 1 | 1 | 0 |
| $\nu_1 - \nu_2 + \nu_{11} - \nu_{22}$ | 1061 | 9,425 | 9,425 | 1 | 0 | 0 | 1 | — | — |
| $\nu_1 - \nu_2 + \nu_{11} + \nu_{12} - 3\nu_{22}$ | 961 | 10,41 | 10.42 | 1 | 0 | 1 | 2 | — | — |
| $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_{11} + 2\nu_{12} + 4\nu_{22}$ | 4992 | 2,003 | 1,996 | 1 | 0 | 2 | 0 | — | — |
| $2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_{11} + 2\nu_{12} + \nu_{22}$ | 6030 | 1,660 | — | 2 | 0 | 1 | 0 | — | — |
| $2\nu_1 + \nu_2 + 4\nu_{11} + 4\nu_{12} + 3\nu_{22}$ | 6139 | 1,629 | 1,629 | 2 | 0 | 2 | 1 | — | — |
| $2\nu_1 + \nu_2 + 8\nu_{11} + 3\nu_{12} + \nu_{22}$ | 6192 | 1,615 | 1,002 | 3 | 1 | 1 | 0 | — | — |

Wie bei Schaefer und Philipps werden einige Banden als Differenzschwingungen gedeutet, was zur Voraussetzung hat, daß bereits bei Zimmertemperatur bei einer Anzahl von Molekeln eine der Schwingungen sich auf einem gegenüber dem Normalzustand erhöhten Energieniveau befinden muß. Durch eine Überschlagsrechnung läßt sich leicht zeigen, daß diese Voraussetzung bei der inaktiven Bande $\nu_2$ sicher, wahrscheinlich auch noch in ausreichendem Maße bei der Bande 4,25 $\mu$ erfüllt sein wird. Unwahrscheinlich ist dies dagegen bei der von Schaefer und Philipps als erste Grundschwingung angenommenen Bande bei 2,72 $\mu$; die merkliche thermische Erregung der letzteren kann erst weit oberhalb Zimmertemperatur eintreten.

Beachtung verdient vor allem die Tatsache, daß das Verhältnis der Grundschwingungen $\nu_1$ und $\nu_2$ im Verhältnis 1 : 1,88 steht, also dem oben geforderten Verhältnis in der Tat sehr nahe kommt.

---

Die Oberschwingung $3\nu_1$ (als diese sprechen Schaefer und Philipps diese Bande an) fällt bei Berücksichtigung des quadratischen Gliedes nahe mit der Wasserdampfbande 1,37 $\mu$ zusammen.

[1]) Außerdem ist noch das Vorhandensein der Sprünge 1 → 2, 2 → 3 usw. anzunehmen; die Berechnung wird hierdurch kaum wesentlich geändert. Die Bande 14,87 $\mu$ konnte bisher noch nicht genügend aufgelöst werden, um diese Feinheiten erkennen zu können.

[2]) Bei der Berechnung dieser Banden sind die Glieder mit $\nu_{13}$ bzw. $\nu_{23}$ fortgelassen worden, indem angenommen wurde, daß diese Größen ebenso wie $\nu_{12}$ sehr klein sind. Schriebe man ihnen einen größeren Wert zu, so ließe sich die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung noch verbessern.

Wie die Tabelle zeigt, ist die Wiedergabe der insgesamt 13 Banden mit sechs Konstanten, von denen eine ($\nu_{12}$) kaum ins Gewicht fällt, recht befriedigend. Bemerkenswert ist ferner, daß Oberschwingungen der Frequenz $\nu_3$ nicht auftreten; dieses steht im besten Einklang mit der durch die Einführung des geradlinigen Modells bedingten Annahme, daß diese eine Kreisschwingung (Rotation) darstellt, die nach dem Korrespondenzprinzip keine Oberschwingungen besitzt[1].

Es soll nicht geleugnet werden, daß auch die hier vorgeschlagene Berechnungsart einzelne Härten bedingt; z. B. wäre nach ihr für die Bande 2,092 $\mu$ eine höhere Intensität zu erwarten als für die Bande 2,043, während das Umgekehrte der Fall ist. Auch ist nicht ohne weiteres verständlich, warum bei der Kombination $\nu_2 + \nu_3$ die erste Schwingung nicht beobachtet werden konnte, sondern nur die zweite. Indessen sind die gegenwärtigen Kenntnisse über die Intensität von Kombinationsschwingungen wohl noch nicht weit genug entwickelt, um hierüber etwas endgültiges sagen zu können; in dem Auftreten einzelner derartiger, von vornherein nicht zu erwartender Unregelmäßigkeiten kann daher offenbar kein entscheidendes Moment gegen die vorgeschlagene Berechnungsart erblickt werden.

3. Von Keesom und de Smedt[2]) wurde durch Röntgenphotographie die Tatsache festgestellt und von Mark[3]) bestätigt, daß die Molekel im festen Zustand tatsächlich vollkommen gestreckt ist. Schaefer und Philipps müssen daher, um ihre Auffassung von der gewinkelten Gestalt der gasförmigen Molekel aufrecht erhalten zu können, annehmen, daß die Molekel bei der Verdampfung ihre Gestalt verändere. Wenn auch zuzugeben ist, daß ein bündiger Beweis des Gegenteils zurzeit noch aussteht, so scheint eine derartige Annahme doch aus folgendem Grunde zum mindesten sehr unwahrscheinlich.

Falls die $CO_2$-Molekel im gasförmigen Zustand, etwa wie die $H_2O$-Molekel, eine gewinkelte Gestalt besäße, so wäre dieselbe offenbar nur durch das Vorhandensein entweder einer gerichteten Kraft (sogenannten Valenzkraft) oder einer direkten (und zwar sehr kräftigen) Bindung

---

[1]) A. Eucken, l. c. Im Gegensatz hierzu sind Schaefer und Philipps bei Annahme eines gewinkelten Modells zwar berechtigt, das Vorhandensein von Oberschwingungen von $\nu_3$ vorauszusetzen, doch fehlt, wie sie selbst bemerken, dann gerade $2\nu_3$, während die beobachtete Bande 4,88 $\mu$ von ihnen als $3\nu_3$ angesprochen wird.

[2]) Versl. Amsterdam **33**, Nr. 4, 1924.

[3]) ZS. f. Elektrochem. **31**, 523, 1925.

zwischen den O-Atomen zu erklären, da an sich (im Sinne Kossels) die gleichartige elektrische Ladung der O-Atome auf eine gestreckte Gestalt hinwirkt [1]). Da nun bei der festen Kohlensäure ein ausgesprochenes Molekülgitter vorliegt, bei dem der Zusammenhalt der eigentlichen Gitterbestandteile, der Molekeln, größenordnungsmäßig sehr viel geringer ist, als die Kräfte zwischen den Atomen der Molekel, die ja auch für die Gestalt maßgebend sind, ist nicht einzusehen, warum eine einfache Änderung des Aggregatzustands eine Gestaltsänderung der Molekel nach sich ziehen sollte, d. h. die Molekel müßte auch im festen Zustand gewinkelt bleiben. Sähe man aber umgekehrt die geradlinige Gestalt der Molekel im Gaszustand als gegeben an, so folgte hieraus nicht unbedingt die gleiche Gestalt für den festen Zustand, denn in diesem Falle könnte man die intraatomaren Kräfte als Zentralkräfte auffassen, und es wäre wohl denkbar, daß eine solche Molekel durch relativ schwache Kräfte, wie sie bei der Kondensation wirkbar sind, merklich eingeknickt wird. Ist aber die Molekel bereits im festen Zustand völlig gestreckt, so muß sie es nach dieser Überlegung a fortiori auch im Gaszustand sein, wenn man von den geringfügigen Deformationen infolge der Zentrifugalkraft absieht.

4. Ein wichtiges Argument zugunsten der gestreckten $CO_2$-Molekel bildet die Molwärme $C_v$. Bereits die seit einiger Zeit vorliegenden Messungen dieser Größe ließen deutlich erkennen, daß $C_v$ bei tiefen Temperaturen nicht auf den Wert dreiatomiger gewinkelter Molekeln 5,955, sondern auf den Wert 4,96 konvergiert, wie er bei völlig gestreckten Molekeln zu erwarten ist [2]). Vor kurzem wurden nun von E. Donath [3]) Präzisionsmessungen der Verdampfungswärme der festen $CO_2$ zwischen 135 und 175° abs. ausgeführt, aus denen im Verein mit Daten der Molwärme der festen $CO_2$ die des Gases mit einiger Sicherheit ermittelt werden konnte. Es ergab sich bei 155° $C_v = 5{,}02 \pm 0{,}4$ cal, ein Wert, der nunmehr wohl alle Zweifel über den Grenzwert, dem die Molwärme der $CO_2$ bei tiefen Temperaturen zustrebt, beseitigen dürfte. Die folgende Tabelle enthält in der dritten Spalte eine Anzahl neuer Messungen der

[1]) Dagegen spricht umgekehrt die auf Grund sonstiger Erfahrungen immerhin wahrscheinliche Annahme des Vorhandenseins gerichteter Valenzbindungen bei der Kohlensäuremolekel keineswegs gegen eine gestreckte Gestalt derselben. Wie nämlich H. Mark (ZS. f. Elektrochem. **31**, 534, 1925) gelegentlich bemerkte, hat man sich in diesem Falle vorzustellen, daß die einzelnen Sauerstoffatome durch je zwei Einzelbindungen (eine sogenannte Kantenbindung) an das Kohlenstoffatom gekettet werden.

[2]) A. Eucken, l. c., S. 166.

[3]) Vortrag auf der Tagung der Deutsch. Bunsengesellschaft zu Stuttgart 1926.

Molwärmen der $CO_2$ zusammengestellt, sowie zum Vergleich hiermit in der vierten Spalte die nach der Formel:

$$C_v = \tfrac{5}{2} R + 2\,\varphi\left(\frac{960}{T}\right) + \varphi\left(\frac{1750}{T}\right) + \varphi\left(\frac{3287}{T}\right) \tag{I}$$

berechneten Werte, wobei $\varphi\,(\Theta/T)$ die Planck-Einsteinsche Funktion bedeutet und die Zahlenwerte der Parameter $\Theta$ unmittelbar aus den oben benutzten Grundfrequenzen: $\nu_1 = 2295$, $\nu_2 = 1223{,}5$, $\nu_3 = 673$ gewonnen wurden. Es handelt sich somit um eine absolute Berechnung;

Molwärme $C_v$ der gasförmigen Kohlensäure (cal pro g).

| Beobachter | $T$ | $C_v$ beob. | $C_v$ ber. I | $C_v$ ber. II |
|---|---|---|---|---|
| Donath | 155 | 5,02 ± 0,4 | 5,27 | 6.11 |
| Heuse | 197 | 5,83 | 5,72 | 6,32 |
| Dixon | 273 | 6,608 | 6,68 | 6,73 |
| Lummer und Pringsheim | 284,5 | 6,785 | 6,81 | 6,79 |
| Trautz und Hebbel | 287,5 | 6,92 | 6,84 | 6,80 |
| Heuse | 293 | 6,86 | 6,90 | 6,82 |
| Swann | 293 | 6,84 | | |
| Swann | 323 | 7,21 | 7,25 | 6,96 |
| Swann | 374 | 7,75 | 7,75 | 7,29 |
| Holborn und Henning | 473 — 273 | 7,66 | 7,68 | 7.13 |
| Holborn und Henning | 873 — 273 | 8,81 | 9,00 | 7,64 |
| Holborn und Henning | 1273 — 273 | 9,35 | 10,00 | 8,11 |

trotzdem ist die Übereinstimmung beider Zahlenreihen so weitgehend, wie es die Genauigkeit der Versuchsergebnisse erwarten läßt. Nur bei den höchsten Temperaturen (oberhalb 1000° C) divergieren die beobachteten und berechneten Zahlen. Ein Versuch, zu entscheiden, ob dies durch systematische Versuchsfehler oder durch eine Ungenauigkeit der Berechnung bedingt ist, ist zurzeit wohl noch verfrüht. Es wäre keineswegs undenkbar, daß bei den intraatomaren Schwingungen der Gasmolekeln, ähnlich wie bei festen Körpern[1]), im Gebiet hoher Temperaturen die Abweichungen der atomaren Schwingungen von der streng sinusförmigen Gestalt bereits merklich ins Gewicht fallen und daher bei genauen Berechnungen berücksichtigt werden müssen.

Zum Vergleich sind in der letzten Spalte der Tabelle noch diejenigen Werte für $C_v$ angegeben, wie sie unter Zugrundelegung des für ein gewinkeltes Modell anzunehmenden Grenzwertes $3\,R$, sowie der von

[1]) M. Born und E. Brody, ZS. f. Phys. **6**, 132, 1921; **8**, 205, 1922; E. Schrödinger, ebenda **11**, 170, 1922. Vgl. auch Magnus, ebenda **7**, 141, 1921; ZS. f. phys. Chem. **110**, 188, 1924.

Schaefer und Philipps angenommenen Grundfrequenzen zu erwarten wären (II).

5. Das einzige Argument, welches zurzeit noch entschieden zugunsten eines gewinkelten Molekülmodells der Kohlensäure spricht, ist die übereinstimmende Angabe verschiedener Autoren[1]), daß die $CO_2$-Molekel ein zwar kleines, aber noch endliches elektrisches Moment besitze. Die fraglichen Angaben beruhen auf Messungen des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten ($\varepsilon$), die an sich schon hohe Anforderungen an die Meßgenauigkeit stellen.

Die Berechnung des elektrischen Moments auf Grund einer von Debye abgeleiteten Formel hat nun aber zur Voraussetzung, daß der Ausdruck $(\varepsilon - 1)\,T$ sich streng linear mit der Temperatur ändert. In Wirklichkeit zeigt die fragliche Kurve bei einer Reihe von Gasen bei tiefen Temperaturen eine auffallende Krümmung, die sich aber nach hohen Temperaturen mehr und mehr verliert. Die Krümmung tritt um so mehr hervor, je höher der Siedepunkt der betreffenden Substanz liegt. Noch beim $NH_3$ ist sie nicht zu übersehen, doch scheint kein Grund vorzuliegen, daß sie im Prinzip auch bei der nur um etwa $40^0$ tiefer siedenden Kohlensäure vorhanden sei. In der Tat liegen die von Jona angegebenen Einzelwerte nicht genau auf einer Geraden, sondern zeigen noch einen Rest einer Krümmung, doch fällt dieselbe hier wohl noch in das Bereich der Versuchsfehler. Unter diesen Verhältnissen darf vorläufig der Wert Null des elektrischen Moments der Kohlensäure noch als mit den vorliegenden Messungen der Dielektrizitätskonstanten vereinbar angesehen werden. Eine endgültige Entscheidung dieses prinzipiell wichtigen Punktes können nur neue, möglichst exakte und bei möglichst hohen Temperaturen ausgeführte Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Kohlensäure erbringen.

[1]) M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919; Weight, ebenda **22**, 643, 1921.

# Über die Polarisation des Lichtes in trüben Medien. II.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1926.)

**In folgender Arbeit wird der Zusammenhang zwischen dem Ablenkungswinkel und der Polarisation des von einem grob dispersen, trüben Körper gestreuten Lichtes betrachtet. Es wurden die Fälle untersucht, in denen die Teilchen etwas größer als die Wellenlänge des Lichtes sind. Dabei ergab sich, daß die Beugungsstrahlung hier kaum eine bedeutende Rolle spielt. Der größte Teil des gestreuten Lichtes ist scheinbar durch Reflexion und Brechung abgelenkt worden.**

Wie bekannt, können die Erscheinungen bei der Lichtzerstreuung in trüben Medien durch die Theorien von Rayleigh[1]) und von Mie[2]) befriedigend erklärt werden in den Fällen, in welchen die Größe der streuenden Teilchen klein gegen die Wellenlänge des Lichtes ist. Die erwähnten Theorien erlauben die Lichtzerstreuung auch für Teilchen von größeren Dimensionen zu berechnen. So z. B. wurden solche, jedenfalls sehr komplizierte Rechnungen von Blumer[3]) ausgeführt. Unter anderem wurde von Blumer die relative Polarisation des gestreuten Lichtes als Funktion des Ablenkungswinkels bestimmt. Dabei ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß bei größeren Teilchen zahlreiche Minima und Maxima und sogar Inversionen der Polarisation entstehen. Da unserem Wissen nach ähnliche Erscheinungen experimentell niemals beobachtet wurden, so schien es von Interesse, entsprechende Messungen anzustellen.

Die Apparatur, die bei diesen Messungen gebraucht wurde, und die Methode sind in einer früheren Abhandlung[4]) beschrieben worden, weshalb wir hier direkt zu den Messungsergebnissen übergehen. Es wurden Suspensionen von verschiedenen Stoffen in Wasser untersucht. Die Teilchen wurden etwas größer als die Wellenlänge des Lichtes genommen und mit Hilfe eines Mikroskops gemessen. In einigen Fällen konnte man Suspensionen erhalten, die aus Teilchen von nahezu gleicher Größenordnung bestanden. Bei der mikroskopischen Messung konnte man natürlich nicht solche Teilchen berücksichtigen, die bedeutend kleiner als die Wellenlänge des Lichtes sind. Doch wären auch solche Teilchen

---

[1]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **36**, 365, 1918.
[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.
[3]) Hans Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925.
[4]) ZS. f. Phys. **37**, 172, 1926.

in den Suspensionen vorhanden, so könnten sie die Polarisationserscheinungen an größeren Teilchen aus folgenden Gründen nicht bedeutend beeinflussen.

Wenn man die Intensität $J$ des gestreuten Lichtes als Funktion des Durchmessers $S$ der streuenden Elemente berechnet, so findet man, daß $\frac{dJ}{dS}$ sehr groß ist. Die Werte von $J$[1]) für einige $S$ und Brechungsexponenten $n$ für den Fall kugelförmiger Teilchen wurden nach den Ergebnissen von Blumer berechnet und sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Außerdem sind noch die Werte von $J$ für $n = 1,5$ hinzugefügt, die nach den Rayleighschen Angaben ermittelt sind. Der Ablenkungswinkel $\Theta$ ist hier gleich $90^0$ und die Wellenlänge des Lichtes $\lambda$, wie auch überall weiter, gleich 550 m$\mu$ angenommen. $S$ ist in $\mu$ gegeben.

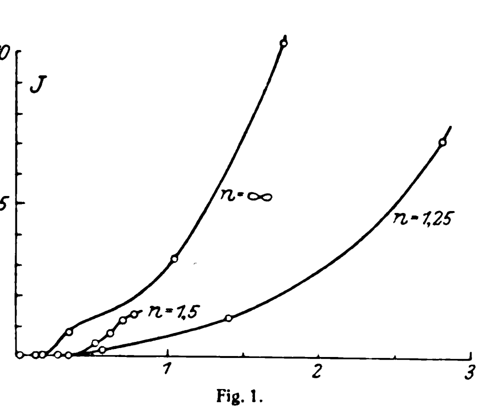


Fig. 1.

Tabelle 1. I. $n = 1,25$.

| $S =$ | 0,14 | 0,28 | 0,56 | 1,40 | 2,80 |
|---|---|---|---|---|---|
| $J =$ | 0,0001 | 0,0057 | 0,153 | 1,275 | 7,136 |

II. $n = 1,50$.

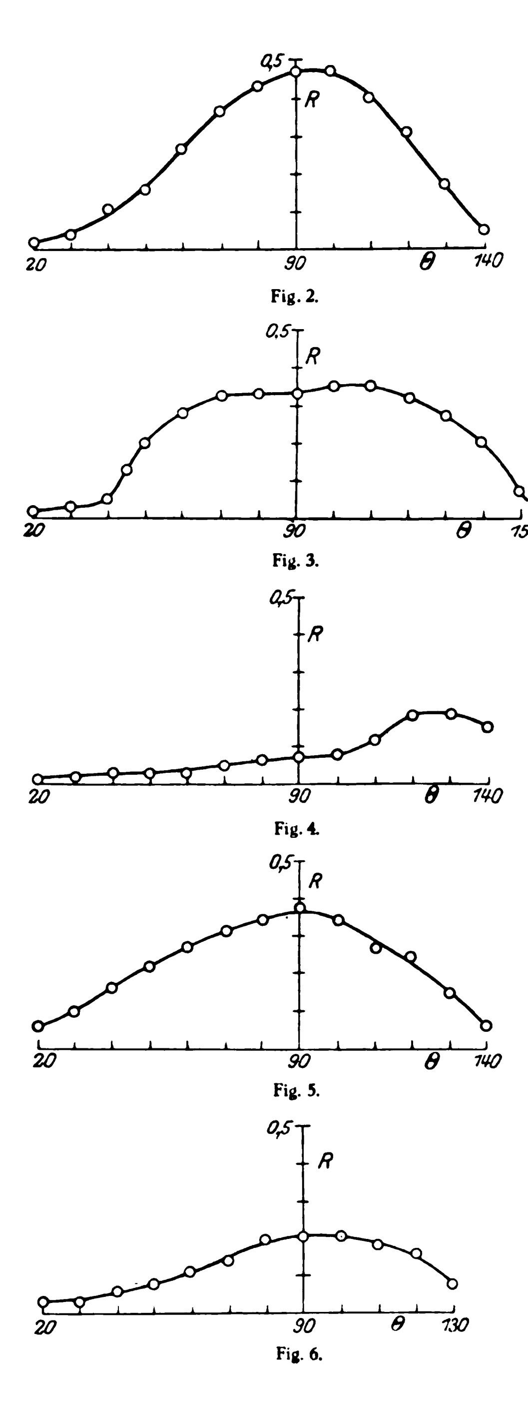
| $S =$ | 0,35 | 0,52 | 0,61 | 0,70 | 0,79 |
|---|---|---|---|---|---|
| $J =$ | 0,077 | 0,480 | 0,801 | 1,21 | 1,40 |

III. $n = \infty$.

| $S =$ | 0,035 | 0,18 | 0,35 | 1,05 | 1,75 | 3,50 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $J =$ | 0,000 001 | 0,021 | 0,875 | 3,12 | 10,4 | 54,8 |

Die Zahlen der Tabelle sind durch die Fig. 1 illustriert. Aus diesen Zahlen ist es ersichtlich, daß sogar in dem Falle, daß in einer Suspension alle Teilchengrößen in gleicher Menge vorhanden sind, doch die Strahlung der größten Teilchen die Hauptrolle spielen wird. Diese Tatsache ist

[1]) In relativen Einheiten gemessen.




von großer Bedeutung, denn sie erklärt die Erscheinung, daß nicht die Teilchen, deren Größe in einer gegebenen Suspension vorherrscht, die optischen Eigenschaften dieser Suspension bestimmen, sondern die Teilchen von etwas größeren Dimensionen[1]). Dementsprechend können wir annehmen, daß in gröberen dispersen Systemen auf die Wirkung von kleinen ultramikroskopischen Elementen größtenteils verzichtet werden kann. In den folgenden Tabellen 2, 3, 4, 5, 6 und 7 sind die erhaltenen Werte der relativen Polarisation $R$ für solche grobdisperse Systeme gegeben. In allen Fällen ist die Größenordnung von $S$, die mikroskopisch bestimmt wurde, in $\mu$ angegeben.

Um die Wirkung der sekundären Strahlung auf die Polarisation, welche bedeutend sein konnte[2]), zu eliminieren,

---

[1]) Vgl. Talbot Paris, Phil. Mag. **30**, 459, 1916.

[2]) G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **36**, 548, 1926.

wurde die Konzentration der dispersen Phase möglichst klein genommen. $\Theta$ bedeutet den Winkel zwischen dem Primär- und dem Sekundärstrahl.

Tabelle 2. Milch (mit Wasser verdünnt). Fig. 2.
$S$ von 2 bis 5 (Teilchen kugelförmig).

| $\Theta =$ | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R =$ | 0,02 | 0,04 | 0,11 | 0,16 | 0,27 | 0,37 | 0,43 | 0,47 | 0,47 | 0,40 | 0,31 | 0,17 | 0,05 |

Tabelle 3. Gips [1]). Fig. 3.
$S$ von 0,5 bis 15 (Teilchen haben sehr unregelmäßige Form).

| $\Theta =$ | 20° | 30° | 40° | 45° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° | 150° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R =$ | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,13 | 0,20 | 0,28 | 0,33 | 0,33 | 0,33 | 0,35 | 0,35 | 0,32 | 0,27 | 0,20 | 0,07 |

Tabelle 4. Zinnober (HgS). Fig. 4.
$S$ von 0,3 bis 2 (Teilchen nahezu kugelförmig).

| $\Theta =$ | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R =$ | 0,01 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,08 | 0,11 | 0,18 | 0,18 | 0,15 |

Tabelle 5. Chromgelb ($PbCrO_4$). Fig. 5.
$S$ von 0,5 bis 2 (Teilchen nahezu kugelförmig).

| $\Theta =$ | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R =$ | 0,06 | 0,10 | 0,16 | 0,22 | 0,27 | 0,31 | 0,34 | 0,37 | 0,34 | 0,27 | 0,25 | 0,15 | 0,06 |

Tabelle 6. Gelber Ocker ($2\,Fe_2O_3 + 3\,H_2O$). Fig. 6.
$S$ von 1 bis 3 (Teilchen haben kleinere Unregelmäßigkeiten).

| $\Theta =$ | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R =$ | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,08 | 0,11 | 0,14 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,18 | 0,16 | 0,07 |

Tabelle 7. Arsengrün [$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,Cu(AsO_2)_2$]. Fig. 7.
$S$ von 2 bis 5 (Teilchen haben kleinere Unregelmäßigkeiten).

| $\Theta =$ | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° | 150° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $R =$ | 0,00 | 0,02 | 0,12 | 0,18 | 0,25 | 0,27 | 0,29 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,27 | 0,29 | 0,25 | 0,15 |

Vergleicht man die Kurven in den Fig. 2 bis 7 mit den theoretischen Kurven, welche nach den Rechnungen von Blumer konstruiert und in

[1]) In Wasser, wie auch alle anderen Stoffe.

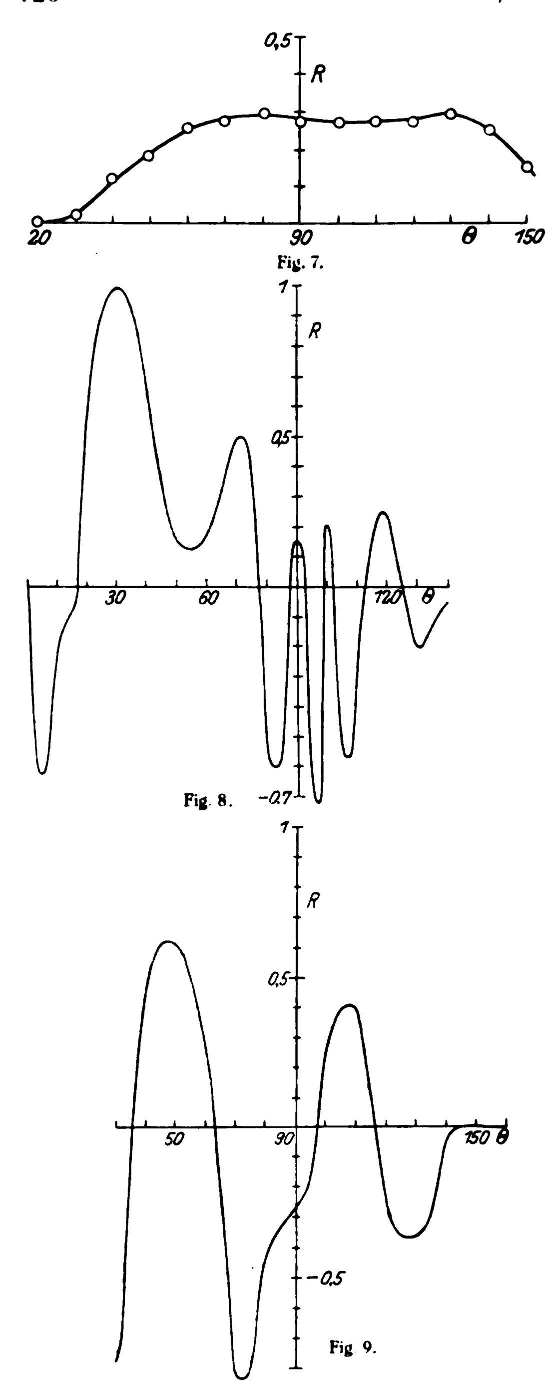



Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 8 und 9 vorgeführt sind, so sieht man, daß diese Kurven durchaus verschiedener Art sind. So entspricht die Kurve in Fig. 8 einem solchen Fall, wenn $n = 1{,}25$ und $S = 2{,}8$ ist, also annähernd dem Fall von Milch (Fig. 2). Die Kurven in diesen Figuren sind aber durchaus verschieden. Nicht weniger abweichend von den Experimentalkurven ist auch die Kurve in Fig. 9 ($n = 1{,}5$, $S = 1{,}4$).

Alles Gesagte führt uns zu dem Schluß, daß in den betrachteten Fällen nicht die einfache Beugungsstrahlung die Hauptrolle spielen kann. Bei größeren Teilchen kann auch Reflexion und Brechung des Lichtes entstehen, wie es schon in einer anderen Arbeit für die Staubteilchen in Luft gezeigt worden ist. Wie aus dieser Arbeit folgt, kann im Fall von unregelmäßigen Teilchen beliebiger Größe der Wert von $R$ annähernd als Funktion von $\Theta$ bestimmt werden. In Fig. 10 ist die Kurve gegeben, welche dieser

Arbeit entnommen ist und dem Fall von $n = 1{,}5$ entspricht. Bei demselben Wert von $n$ könnten durch Änderung von drei entsprechenden Konstanten noch andere Kurven von mannigfaltiger Form[1]) erhalten werden. Die Kurve der Fig. 10 ist, wie ersichtlich, in qualitativer Übereinstimmung mit den Experimentalkurven. Bei Gips (Fig. 3) und Arsengrün (Fig. 7) haben wir dabei wahrscheinlich die Überlagerung von wenigstens zwei Kurven, deren Maxima auf verschiedene $\Theta$ fallen. Es wäre doch kaum von Nutzen, hier eine weitere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung zu suchen, da die empirische Wahl von mehreren Konstanten in einem so komplizierten Fall immer sehr willkürlich sein wird.

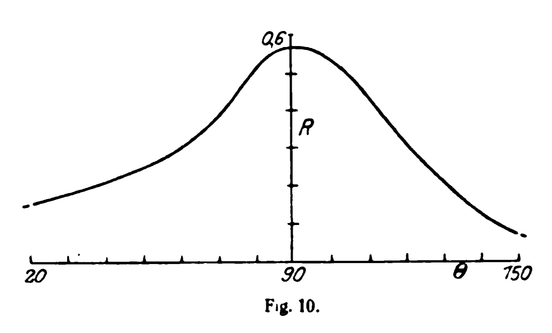


Fig. 10.

## Zusammenfassung.

1. Es ist die Polarisation des von gröberen Suspensionen gestreuten Lichtes als Funktion des Ablenkungswinkels experimentell untersucht.

2. Die Gegenüberstellung des Experiments und der Theorie zeigt, daß in den Fällen, in denen die streuenden Elemente größer als die Wellenlänge des Lichtes sind, die Reflexion und Brechung bei der Lichtzerstreuung die Hauptrolle spielen.

Zum Schluß spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. N. E. Uspenski, dem Direktor des Instituts, in welchem ich diese Arbeit ausführte, meinen tiefsten Dank aus.

Phys. Inst. der Moskauer Techn. Hochschule, April 1926.

---

[1]) Die Lage des Maximums kann dabei stark geändert werden.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung).

# Über elektrische Anregung von Metalldämpfen im Kingschen Widerstandsofen.

Von **Hermann Schüler** in Potsdam.

(Unter Mitwirkung von K. L. Wolf.)

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1926.)

Es wird eine Methode beschrieben, die es ermöglicht, im Kingschen Widerstandsofen die Dämpfe schwer schmelzbarer Metalle (Fe, Cr usw.) nicht bloß wie bisher bei thermischer, sondern auch bei elektrischer Anregung zu beobachten. Die damit erhaltenen Spektren haben erstens vorwiegend den Charakter von Bogenspektren, zweitens sind sie von großer Intensität und drittens, da elektrische Felder fast vermieden sind, auch bei großer Dispersion von außerordentlicher Schärfe. Weiter wird eine Anordnung angegeben, mit deren Hilfe man im Kingschen Ofen nach der Methode der Elektronenstoßanregung von Franck und Hertz auch über die energetischen Beziehungen etwas aussagen kann.

Die bisherigen Untersuchungen mit dem Kingschen Widerstandsofen beschränken sich im allgemeinen darauf, die Dämpfe schwer schmelzbarer Metalle bei thermischer Anregung zu beobachten. Die Anwendungsmöglichkeiten eines solchen Ofens lassen sich erheblich erweitern, sobald man imstande ist, gute Vakua in ihm zu erzeugen. Bei dem hiesigen Ofen [1]) gelang es nun, diese Voraussetzungen zu erfüllen. Fig. 1 zeigt in schematischer Darstellung das Innere des Ofens. Zwischen den Graphitbacken $A$ und $B$, die die Stromzuführungen darstellen, befindet sich das etwa 25 cm lange und 2 mm starkwandige Graphitrohr $C$ mit einem inneren Durchmesser von 15 mm. Bei einer Leistung von etwa 10 Kilowatt gelingt es leicht, das Rohr auf etwa 2000° C und darüber zu erhitzen. Gegen starken Strahlungsverlust ist das Rohr von zwei weiteren isolierten Graphitrohren $D$ umgeben. Bringt man nun eine durchbohrte Hilfselektrode aus Graphit (siehe $E$ Fig. 1 a und 1 b) etwa 1 cm vor dem Graphitblock $B$ an und macht diese zur Anode und das Heizrohr selbst zur Kathode eines Stromkreises, so springt, sobald das Vakuum kleiner als 0,2 mm ist, im Innern des Rohres $C$ eine Glimmentladung an, die in der Blickrichtung $H$ beobachtet werden kann. Es werden dann nämlich die von dem glühenden Graphitrohr in das Innere ausgesandten Elektronen

[1]) Der Ofen, ein Geschenk von Herrn Prof. Bosch von der Badischen Anilin- und Sodafabrik, wird a. a. O. eingehend beschrieben werden.



von der Hilfsanode angesaugt, während die nach außen gehenden Elektronen von den isolierten Schutzrohren $D$ zurückgehalten werden. Bei einer Batteriespannung des Hilfsstromkreises von 110 Volt und einer Temperatur von etwa 1900° C ließ sich mit entsprechenden Vorschaltwiderständen ein Glimmentladungsstrom von 10 Amp. mühelos aufrechterhalten (wobei 10 Amp. aber keineswegs als obere Grenze der Stromstärke anzusehen ist). Wird nun in das Innere des Rohres ein schwer schmelzbares Metall entweder pulverisiert oder fein gekörnt hineingebracht, dann entwickelt sich bei entsprechender Temperatur Metalldampf, der von dem Rohr zusammengehalten und von dem Elektronenstrom zu starkem Leuchten angeregt wird. Als zweckmäßig für die

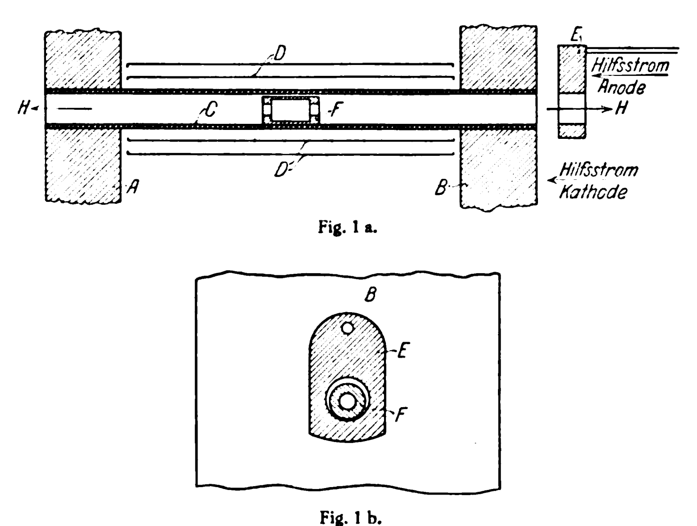



Fig. 1 a.

Fig. 1 b.

Beschickung mit Metall haben sich kleine Graphitbehälter etwa von der Form $F$ erwiesen, sie schützen das Heizrohr vor zu schneller Zerstörung durch Carbidbildung, und der Verbrauch des anzuregenden Metalles ist unter diesen Versuchsbedingungen minimal [1]). Bei einer Beschickung mit Eisen genügen 3 g, um eine Glimmentladung etwa 3 Stunden lichtstark zu erhalten. Bei dem hiesigen großen Rowland-Plangitter ließen sich in zweiter Ordnung bei einer Dispersion von 0,7 Å.-E. pro Millimeter mit einer Expositionszeit von $^1/_2$ bis 1 Stunde gut belichtete Spektren

[1]) Die Lage des Graphitbehälters $F$ im Rohr $C$ wählt man entsprechend den Verdampfungseigenschaften des Metalles; bei schwer verdampfenden Metallen die heißeste Stelle, also die Mitte des Rohres $C$, bei leichter verdampfenden kältere Stellen, also mehr den Graphitbacken zu.

erzielen. Die Potentiale, die sich an den Elektroden des Hilfsstromkreises einstellen, betragen, um ein Beispiel anzuführen, im Eisendampf bei einer Ofentemperatur von etwa 1900° C und einer Stromstärke von 10 Amp. 30 Volt. Dieses Potentialgefälle wird von den Glühelektronen, die ja hauptsächlich an der heißesten Stelle in der Mitte des Rohres *C* ausgelöst werden, auf einer Strecke von ungefähr 13 cm durchlaufen. Es können also keine nennenswerten äußeren elektrischen Felder vorhanden sein. Diese Tatsache macht sich nun bemerkbar durch die außerordentliche Schärfe der ausgesandten Spektrallinien, die ihrerseits eine größere Meßgenauigkeit zur Folge hat. Wenn man weiter berücksichtigt, daß das Leuchten bei verhältnismäßig geringem Dampfdruck [1]) vor sich geht, so sieht man ein, daß hier besonders günstige Bedingungen für ein störungsfeies, intensives Leuchten durch Elektronenstoßanregung schwer verdampfbarer Metalle vorhanden sind. Da die Glimmentladung wie

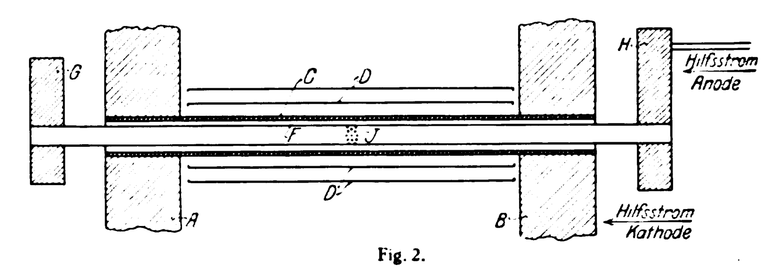


Fig. 2.

eine Lampe durchaus ruhig und unter konstanten Verhältnissen brennt, so liegen hier Versuchsbedingungen vor, die beim Luftbogen und selbst beim Vakuumbogen nicht vorhanden sind. Ein Vergleich zwischen dem Luftbogen- und dem Ofenspektrum zeigt starke Differenzierungen in den Intensitäten bei den verschiedenen Linien, so daß damit ein weiteres Hilfsmittel bei der Analyse solcher Spektren gegeben ist.

Diese Analyse kann weiter erleichtert werden durch Untersuchung über die Anregungsenergien einzelner Linien, wenn man eine Anordnung in den Ofen einbaut, die in Fig. 2 schematisch dargestellt ist. Sie entspricht dem Prinzip der Elektronenstoßanregung von Franck und Hertz. Es ist das Graphitrohr *F* in dem weiteren Graphitrohr *C* mit Hilfe der kleinen Graphitbacken *G* und *H* konzentrisch angeordnet, so daß der mittlere Abstand zwischen den beiden Rohren 1 bis 2 mm beträgt. Das Rohr *F* wird zur Anode, das Rohr *C* zur Kathode des Hilfsstromkreises gemacht. Bohrt man in das Rohr *F* in der Mitte

[1]) Selbstumkehr wird in keinem Falle beobachtet.

einige 1 mm große Löcher, so daß eine Art Sieb ($J$) entsteht, so werden die gegenüber von $J$ aus dem Graphitrohr $C$ austretenden Glühelektronen durch das angelegte Potential entsprechend den Druckverhältnissen auf einer freien Weglänge beschleunigt und treten dann in das Innere des Rohres $F$ ein. Dort ist ein feldfreier Raum, der infolge Beschickung mit Metall mit dem Dampf des betreffenden Metalles angefüllt ist. Durch Variierung des Hilfspotentials sollte es nun möglich sein, die Linien des Bogenspektrums nach und nach anzuregen. Um die richtigen Energiewerte zu erhalten, sind außer der Temperatur des Metalldampfes entsprechend der Anordnung von Hertz[1]) neben der Austrittsgeschwindigkeit der Glühelektronen auch der Potentialabfall längs des Graphitrohres $C$ zu berücksichtigen. Dieser Fehler läßt sich auf ein Minimum verkleinern, wenn man das Sieb $J$ aus einer Lochreihe macht.

[1]) G. Hertz und R. K. Kloppers, ZS. f. Phys. **81**, 463, 1925.

Aus dem Physikalischen Institut der Königlichen Universität in Florenz.

# Das Okularinterferometer und das Objektivinterferometer bei der Auflösung der Doppelsterne.

Von **Vasco Ronchi** in Florenz.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1926.)

Nach einer kurzen Vorbemerkung über das Verhalten der Zirkulargitter mit konstanter Frequenz, wenn sie übereinandergesetzt werden, und die Meinungen, welche daraus folgen, um zu entscheiden, ob zwei Gitter zentriert sind oder nicht, wird eine elementare Theorie der Erscheinungen entwickelt, welche von einem Lineargitter und von einem Zirkulargitter verursacht werden, wenn sie in die Bahn einer Kugelwelle oder einer Flachwelle gestellt werden. Es ergibt sich, daß ein Zirkulargitter mit konstanter Frequenz Bilder der Lichtquelle liefert, welche, obwohl minder hell als die von einer gewöhnlichen Linse gelieferten Bilder und von hellen Ringsystemen umgeben, dennoch frei von Achsenaberrationen sind und eine größere Feinheit als die gewöhnlichen Bilder besitzen. — Sodann wird das Auflösungsvermögen der verschiedenen, schon lange bekannten, sowie der jetzt beschriebenen Verfahren untersucht, um zu beweisen, daß alle Verfahren das Gleiche leisten, während die Linsen allein, in ihrer gewöhnlichen Form angewendet, zu einem Auflösungsvermögen, welches kleiner als die Hälfte ist, führen; doch auch die Linsen können die Auflösungsgrenze der anderen Verfahren erreichen, aber nur, wenn sie in passender Weise angewendet werden. Es werden die Haupteigenschaften der verschiedenen Verfahren und die verschiedenen sich ergebenden Kriterien in der Ausführung der Messungen untersucht. Als Endresultat ergibt sich, daß die Grenze des allen diesen Verfahren gemeinsamen Auflösungsvermögens als ein natürlicher, unüberschreitbarer Limes angenommen werden muß; ferner, daß die Luminosität der Verfahren, welche das Erreichen dieses Limes erlauben, notwendigerweise kleiner ausfallen muß als jene der in gewöhnlicher Weise angewandten Linsen.

Da wir öfters von Systemen konzentrischer Kreise zu sprechen haben, wollen wir zum leichteren Verständnis einige Fachausdrücke einführen. So werden wir Zirkulargitter ein ebenes System von konzentrischen Kreisen nennen; die Differenz zwischen den Werten der Radien zweier aufeinanderfolgender Kreise soll die Periode $a$ sein, und das umgekehrte Verhältnis $m$ werden wir mit Frequenz bezeichnen. Bleibt diese Differenz längs des ganzen Radius konstant, so werden wir sagen können daß die Kreise äquidistant sind.

Zwei Gitter sind parallel, wenn sie in parallelen Ebenen liegen, als solche können sie zentriert oder unzentriert sein, je nachdem sich die Zentren auf einer für beide Ebenen gemeinsamen Normalen befinden

oder nicht; liegen die Gitter in derselben Ebene, so sind sie zentriert, wenn die Zentren zusammenfallen.

Die zirkularen Gitter können in Reflexion oder Durchsicht wirken: jeder Strich ist als aus zwei Teilen zusammengesetzt zu betrachten, und zwar aus einem hellen und einem dunklen Teil bzw. aus einem durchsichtigen und einem undurchsichtigen Teil. Somit sind der Radius eines Striches nicht mehr genau, die Periode aber (und die Frequenz) immer noch vollkommen definiert, wenn man homologe Teile von zwei aufeinanderfolgenden Strichen betrachtet. Wir können ohne weiteres der Anordnung der Striche einen periodischen Verlauf zuschreiben und kurz die für periodische Erscheinungen gebräuchlichen Ausdrücke anwenden.

Vom geometrischen Standpunkte aus haben wir nur zu bemerken, daß zwei unzentrierte komplanare Gitter von gleicher Frequenz die Bildung von hyperbolischen Kombinationsstreifen [1]) verursachen, deren helle Teile die Schnittpunkte der Gitterstriche enthalten. Man kann das auch leicht beweisen, wenn man die dunklen Striche als geometrische Linien betrachtet, weil dann, bezüglich zweier orthogonaler Koordinatenachsen, den Ursprung mitten zwischen den Zentren der Gitter und die $x$-Achse durch die Zentren verlaufend angenommen, das eine Gitter durch die Gleichung

$$(x - d/2)^2 + y^2 = n^2 a^2$$

dargestellt wird, worin $d$ den Abstand der Zentren und $n$ die Ordnungszahl der Striche bedeuten.

Für das andere Gitter setzen wir

$$(x + d/2)^2 + y^2 = (n + k - 1)^2 a^2,$$

worin $k$ ein Parameter ist, welcher ganze Zahlenwerte zwischen 1 und einem Maximalwert, der von $a$ und $d$ nach einem sogleich zu bestimmenden Gesetz abhängt, annehmen kann. Wenn wir in diesen zwei Gleichungen $n$ wegschaffen, so kommen wir zu den Gleichungen der Kurven, welche unsere Kombinationsstreifen vorstellen. Wenn wir $k = 1$ setzen, so heißt das, daß wir die Schnittpunkte zwischen Kreisen gleicher Ordnung betrachten; wir gelangen dann zu $x = 0$, d. h. der Streifen erster Ordnung ist eine Gerade, welche mit der $y$-Achse zusammenfällt. Für $k > 1$ hat man

$$\frac{x^2}{\frac{(k-1)^2 a^2}{4}} + \frac{y^2}{\frac{(k-1)^2 a^2 - d^2}{4}} = 1,$$

[1]) V. Ronchi, Linc. Rend. **33** [1], 23, 1924.

also die Gleichung einer Ellipse oder einer Hyperbel, je nachdem $(k-1)a$ größer oder kleiner als $d$ ist. Für unsere Zwecke haben nur die Hyperbeln ein Interesse; ihrer sind so viele an Zahl, als es ganze Wurzeln der Ungleichung $(k-1) < d/a$ gibt; die Asymptoten sind gegen die $x$-Achse unter einem Winkel $\theta$ geneigt, gemäß

$$\cos\theta_{k-1} = (k-1)\,a/d. \tag{1}$$

Wenn $(k-1) = d/a$ ist, dann führt der Streifen $k$ auf die $x$-Achse zurück.

Da nun ein Strich einen hellen und einen dunklen Streifen enthält, so haben wir auch **dunkle** Streifen oder „Oppositionsstreifen“, welche wir mit $o$ bezeichnen wollen. Diese sind stärker geneigt und auffallender als die bis jetzt in Betracht gezogenen, welche wir **helle** oder „Konjunktionsstreifen“ nennen und mit $c$ bezeichnen werden. Aus einem Blick auf Fig. 1 folgt, daß, während wir für die hellen Streifen die Formel (1) schreiben können

$$\cos\theta_{2k-2} = (2k-2)\,a/2d, \tag{2}$$

für die dunklen Streifen die Formel

$$\cos\theta_{2k-1} = (2k-1)\,a/2d \tag{3}$$

gilt.

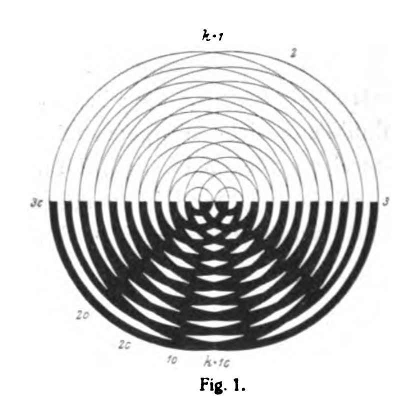


Fig. 1.

Da die Brennweite sehr klein ist, ist die Annäherung der Hyperbeläste an die Asymptoten so beträchtlich, daß die Streifen mit den Asymptoten identifiziert werden dürfen.

Wenn also zwei gleiche Zirkulargitter zentriert sind, wird das ganze Feld von hellen Streifen $k = 1\,(c)$ durchzogen und es erscheint gleichförmig. Wenn wir aber die Gitter fortschreitend verschieben, so bildet sich in dem Augenblick, wo die Distanz der Zentren $d$ gleich $a/2$ ist, der Streifen $k = 1\,(o)$, welcher geradlinig und in der $x$-Achse verläuft; wenn man $d = a$ hat, so bildet sich an Stelle des Streifens $1\,(o)$ der Streifen $2\,(c)$, während der vorhergehende sich verdoppelt und mit der $x$-Achse den Winkel $\theta_1 = 60^0$ einschließt. So fortschreitend, für $d = 3a/2$, wird der Streifen $1\,(c)$ schmäler, behält aber die Richtung der $y$-Achse bei, der Streifen $1\,(o)$ bildet mit der $x$-Achse den Winkel $70^0\,28'$, der Streifen $2\,(c)$ den Winkel $48^0\,48'$, und es erscheint der Streifen $2\,(o)$ parallel zur $x$-Achse, usw.

Mithin kann die Distanz $d$ zwischen den Zentren bestimmt werden mit einem Fehler, der kleiner ist als ein halber Strichabstand, und zwar nach der Zahl der hellen oder dunklen Streifen eines Quadranten mit Hilfe der Formel

$$(2k-1)a/2 < d < 2ka/2,$$

oder mit der Formel

$$(2k-2)a/2 < d < (2k-1)a/2,$$

je nachdem der zuletzt erschienene Streifen dunkel oder hell ist.

Der kleinste wahrnehmbare Wert für $d$ ist also in dieser Weise durch die erste Formel für $k = 1$ als $d = a/2$ gegeben; für kleinere Werte von $d$ geben die Gitter keine Streifen.

Wichtig ist auch der Beweis, daß die Neigung der Streifen nicht abhängig ist von der Anfangsphase des Gitters, d. h. vom Hell- oder

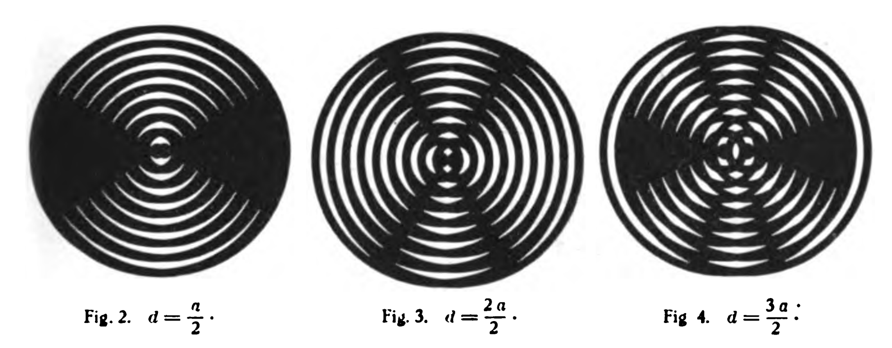


Fig. 2. $d = \frac{a}{2}$. Fig. 3. $d = \frac{2a}{2}$. Fig. 4. $d = \frac{3a}{2}$.

Dunkelsein des Zentralscheibchens; ohne jeden geometrischen Beweis können wir uns dies vorstellen, wenn wir die zwei übereinander gesetzten Gitter mit zwei Interferenzwellenkomplexen vergleichen; die Streifen entsprechen dann den stehenden Wellen, deren Lage sich nicht ändert, auch wenn die Anfangsphase der Schwingungen fortwährend wechselt. Es ist aber für die Anerkennung der Gültigkeit der angedeuteten Formeln wesentlich, daß die Gitter identische Anfangsphase haben, weil sonst die Streifen Verschiebungen bis zu einer Umkehr von den Streifen $o$ zu den Streifen $c$ erleiden. Für unsere Zwecke hat aber die Untersuchung dieser Fälle kein Interesse.

Vom optischen Standpunkt aus haben wir zu bemerken, daß in den meisten Fällen, wie in diesen unseren Figuren, die Streifen $o$ und $c$ sehr gut sichtbar sind, weil sie Interferenzstreifen sind [1]); aber wenn wir zwei

[1]) Wir wollen nicht den Beweis dieser Behauptung führen und verweisen den Leser auf einen diesbezüglichen Abschnitt unseres Buches: „La prova dei sistemi ottici“, Bologna, Zanichelli, 1925.

Streifensysteme überlagern, die durch nicht kohärente Strahlen entworfen werden — und mit solchen werden wir uns eben beschäftigen müssen — dann ist die Bildung der Streifen dem Kontraste zwischen Zonen von verschiedener Intensität zuzuschreiben, und die Streifen sind viel weniger gut sichtbar. Und wir müssen hinzufügen, daß, wenn die Gitter so dicht sind, daß man die Striche nicht mehr gut unterscheiden kann, dann die Streifen ganz unsichtbar sind; ganz im Gegenteil also zu den Kombinationsinterferenzstreifen, welche um so klarer erscheinen, je dichter das Gitter ist.

* * *

Wenn ein lineares Gitter in die Bahn einer Kugelwelle, die etwa bei Einstellung auf einen unendlich weit entfernten Stern aus einem idealen

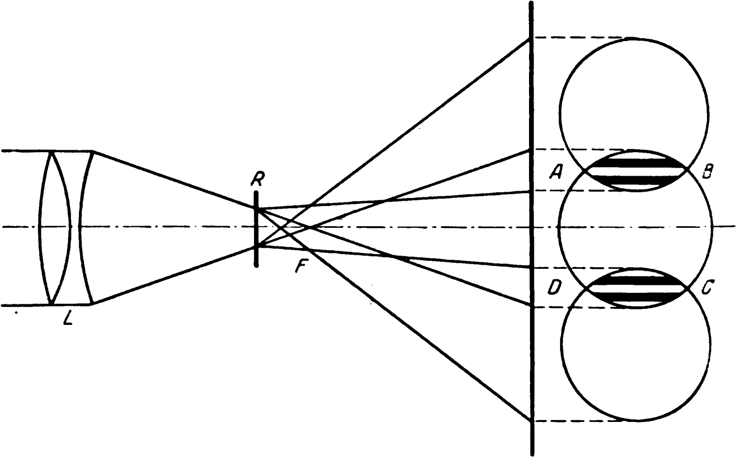



Fig. 5

Objektiv austritt, gestellt wird, gibt es bekanntlich Anlaß zur Bildung einer Serie von abgebeugten Lichtkegeln, deren Spitzen in der Brennebene liegen (Fig. 5). Die Halbwinkelöffnung $\alpha$ der auf das Gitter einfallenden Welle, jene der direkt austretenden und, mit einer guten Annäherung, auch jene der gebeugten Wellen, ist identisch mit der Halbwinkelöffnung des Objektivs. Da die Lichtintensität sehr rasch abnimmt, wollen wir nur die erste Ordnung in Betracht ziehen.

In allen Gebieten, in welchen sich zwei benachbarte Beugungswellen überlagern, kann man geradlinige, parallele und äquidistante Interferenzstreifen (Schattenstreifen) sehen, deren Frequenz $M_1 = m y/x$ ist[1].

[1]) Siehe Anmerkung S. 735.

wo $m$ die Gitterfrequenz, $y$ die Entfernung des Gitters von der Brennebene, zu welcher wir es parallel annehmen, und $x$ die Entfernung der letzteren von einer anderen parallelen Ebene sind, in welcher man die Interferenz betrachtet und welche ein Schirm, eine photographische Platte oder auch die Brennebene eines Okulars sein kann.

Wenn aber die experimentelle Anordnung die Überlagerung von zwei Wellen erster Ordnung erlaubt, dann bilden sich Interferenzstreifen (welche wir noch Schattenstreifen nennen wollen) mit einer Frequenz $M_2 = 2\,m y/x$. Die zwei Streifensysteme wollen wir kurzweg mit den Symbolen $M_1$ und $M_2$ bezeichnen.

Wenn das Gitter intrafokal ist, wie es in Fig. 6 schematisch dargestellt ist, hat man in der Brennebene niemals Schattenstreifen, ebenso

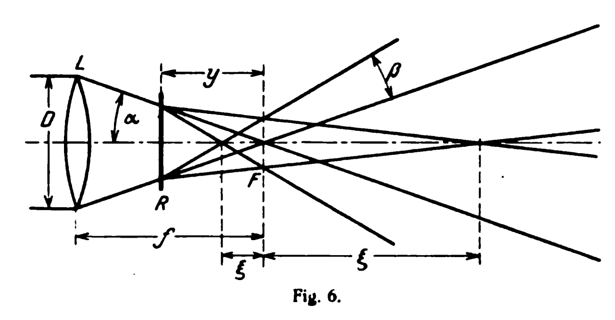



Fig. 6.

in den unmittelbar benachbarten Ebenen, da die verschiedenen Wellen in kleinen Beugungsbildern vom bekannten Typus eines Sternbildes konzentriert sind, dessen Entfernung $y\lambda m$ ist, wo $\lambda$ die Wellenlänge des angewandten Lichtes bedeutet. Die Streifen $M_2$ hingegen treten immer auf im ganzen Intervall zwischen dem Gitter und einem Punkte der Achse, welche vom Brennpunkt um

$$\xi = y\,\frac{\beta}{\alpha + \beta}$$

entfernt ist, wo $\beta$ der Winkel $\lambda m$ ist, um welchen eine Beugungswelle um jene vorhergehender Ordnung gedreht ist; oder auch, indem man den Durchmesser des Objektivs durch $D$ und die Brennweite $f$ einführt:

$$\xi = y \cdot 2 f \lambda m/(D + f \lambda m). \tag{4}$$

Über den Brennpunkt hinaus können sich die Wellen erster Ordnung unter gewissen Bedingungen schneiden; in der Tat, infolge der Symmetrie des Systems um die eigene Achse findet die Überlagerung der zwei Wellen von dem Punkte aus statt, in welchem eine von ihnen von der

Achse geschnitten wird; da nun dieser Punkt vom Brennpunkt um die Strecke

$$\xi = y\beta/(\alpha - \beta) = y \cdot 2f\lambda m/(D - 2f\lambda m)$$

entfernt ist, muß $\beta < \alpha$, d. h. $m < \alpha/\lambda$ sein, damit seine Entfernung endlich wird. Aber wenn sich auch das ausschließlich von Wellen erster Ordnung herrührende Streifensystem $M_2$ nicht bildet, kann noch immer das System $M_1$ auftreten. Da sich der Schnittpunkt der Wellen erster Ordnung mit der direkten Welle in einer Entfernung vom Brennpunkt gleich

$$\xi = y\beta/(2\alpha - \beta) \tag{5}$$

befindet, muß $\beta < 2\alpha$, d. h. $m < 2\alpha/\lambda$ sein, damit die Entfernung dieses Punktes endlich sei. Die Streifen $M_1$ entstehen aber offenbar in einem Zweieck mit der Winkelöffnung $2\alpha - \beta$, und deshalb ist die ganze Zentralwelle, oder kürzer gesagt, das ganze Feld nur dann von Streifen durchquert, wenn die Bedingung $2\alpha - \beta > \alpha$, und zwar $\beta < \alpha$ oder auch $m < \alpha/\lambda$ erfüllt ist, weshalb für $\alpha/\lambda < m < 2\alpha/\lambda$ der der Achse nähere Teil ohne Streifen bleibt (Fig. 5).

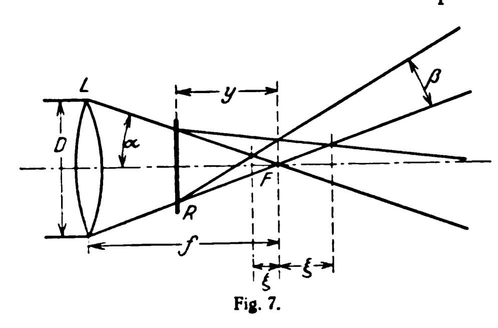


Fig. 7.

Ist das Gitter ultrafokal, so hat man die Streifen $M_2$ überall zwischen dem Gitter selbst und einem Punkte der Achse, welcher sich in der Entfernung

$$\xi = y\beta/(\beta - \alpha) = y \cdot 2f\lambda m/(2f\lambda m - D) \tag{6}$$

vom Brennpunkte befindet, und die Streifen $M_1$ zwischen dem Gitter und einem Punkte, welcher vom Brennpunkt um

$$\xi = y\beta/(2\alpha - \beta)$$

entfernt ist, weswegen die Streifen $M_2$ noch immer wie für das intrafokale Gitter vorhanden sein können, während die Streifen $M_1$ den gleichen Einschränkungen, inbegriffen diejenigen betreffs des Feldes, unterworfen sind.

Bisher haben wir immer von der Frequenz der Streifen gesprochen, ohne ihre Lage zu definieren. Dies würde sehr schwer sein: aber für unsere Zwecke genügt es, folgendes festzustellen: wenn sich das Gitter in einer symmetrischen Lage bezüglich der Achse befindet, und zwar

wenn letztere durch einen Punkt der Mittellinie eines hellen oder dunklen Striches geht, so muß in allen anderen Erscheinungen immer bezüglich der Achse Symmetrie herrschen; darum muß das System $M_2$ in beiden Fällen einen hellen Streifen auf der Achse zeigen.

Schränken wir jetzt das optische System, welches die auf das Gitter einfallende Welle liefert, und das Gitter selbst auf ein elementares Streifchen, normal zu den Strichen und durch die Achse gehend, ein, und lassen wir dies um $\pi$ um die Achse rotieren. Das optische System hat alsdann wieder seinen zirkularen Rand (wie wir bis jetzt übereinstimmend angenommen haben), das Lineargitter liefert ein auf die Achse zentriertes Zirkulargitter, und die Schattenstreifen beider Systeme werden zirkular, konzentrisch und äquidistant, mit dem Zentrum immer auf der Achse. Aber die für Lineargitter ausgesprochenen Regeln behalten ihre volle Gültigkeit für die Zirkulargitter hinsichtlich der Einschränkungen der Frequenz des Gitters und der Einstellungen auf der Achse, von welchen aus man die verschiedenen Streifensysteme betrachten kann, bei.

Es ist auch klar, daß die inneren Streifen intensiver als die äußeren sind, weil dieselbe Energie auf einen kleineren Strich verteilt ist; und insbesondere bildet der zentrale Streifen, welcher im System $M_2$, wie wir bewiesen haben, immer hell ist, eine intensive Scheibe vom Durchmesser

$$\delta = \frac{1}{2\,M_2} = \frac{x}{4\,m\,y}. \tag{7}$$

Und da die auf das Objektiv einfallende Welle von einer punktförmigen Lichtquelle herrührt, haben wir auf diese Weise ein Bild der Lichtquelle selbst, und zwar ein Bild, dessen Feinheit von $m$ und von $y$ abhängt, welches zu unserer Verfügung stehende Elemente sind.

Um das Bild hat man ein ganzes Zirkulargitter, aus dem Schattenstreifen des Systems $M_2$ bestehend.

Für das System $M_1$ kann man nicht im voraus sagen, ob man im Zentrum des Feldes die intensive Scheibe haben müsse. Mit den Gittern, welche wir angewandt haben, haben wir sie immer beobachtet, aber man kann nicht ausschließen, daß es nicht von der Anfangsphase jener Gitter abhängt, und die elementare Theorie der Erscheinung, wie wir sie vorgebracht haben, schließt nicht das Gegenteil aus; andererseits bietet eine vollkommenere Theorie sehr große Schwierigkeiten dar.

Übrigens, wenn $\alpha/\lambda < m < 2\,\alpha/\lambda$ ist, so bilden die Streifen nur einen zirkularen Kranz, und im Zentrum des Feldes sieht man nichts weiter als das gleichförmige Licht der direkten Wellen; für $m > 2\,\alpha/\lambda$

sieht man die einzelnen abgebeugten Wellen nicht mehr überlagert, also keine Streifen.

Mit den zentrierten Zirkulargittern aber hat man nur eine Beugungswelle für jede Ordnung; in der Tat vereinigt sich, infolge der Rotation um die Achse des elementaren Lineargitters, die Welle erster Ordnung von der einen Seite mit derjenigen gleicher Ordnung von der anderen Seite und bildet so einen vereinigten zirkularen Kranz.

Andererseits kommt man zum gleichen Ergebnis auf anderem Wege, was hervorzuheben wichtig ist. Ein bezüglich der Achse stark verschobenes Zirkulargitter funktioniert offenbar wie ein Lineargitter, unberücksichtigt einer kaum wahrnehmbaren Biegung der Streifen auf der Seite des Gitterzentrums oder auf der entgegengesetzten Seite, je nachdem dieses intra- oder ultrafokal ist. Wenn wir aber das Gitter (z. B. das intrafokale) langsam zentrieren, so beobachten wir, daß die Beugungswelle erster Ordnung auf der Seite des Zentrums schmäler wird, die andere hingegen sich ausbreitet, und wenn das Zentrum ins Feld getreten ist, verschwindet die erste (wenn $m > \alpha/\lambda$) und die zweite legt sich ganz um die Zentralwelle. Die Figur wird nur dann vollkommen symmetrisch, wenn das Zentrum auf die Achse fällt, aber schon kurz vorher sind die Streifen merklich kreisförmig.

Beobachtet man diesen Vorgang in der Brennebene, wenn das Gitter unzentriert ist, so sieht man das Zentralbild und seitlich die zwei Spektren erster Ordnung, welche vom Zentralbild um $y\lambda m$ entfernt sind und auf einer Richtung liegen, welche normal zur Achse ist und durch das Gitterzentrum geht. Während der Zentrierung des Gitters verlängern sich die zwei kleinen Spektren und nehmen Bogenform mit dem Krümmungszentrum auf der Achse an, bis sie, wenn das Gitter zentriert ist, zusammentreffen und schließlich einen Kreis vom Radius $y\lambda m$ bilden. In Wirklichkeit ist die Erscheinung etwas komplizierter, denn jedes Anfangsspektrum ist ein Beugungsbild, dessen Ringe den gleichen Verlauf haben wie jene des direkten Bildes. Deshalb ist das Zirkularspektrum eher ein Komplex von konzentrischen und äquidistanten Ringen; und, obwohl es aus unserer Elementartheorie nicht hervorgeht, haben wir in unseren Beobachtungen bemerkt, daß hauptsächlich zwei Ringe intensiv sind und daß während der Zentrierbewegung des Gitters sich das kleine Spektrum vom Zentrum her auf den inneren Ring, das andere auf den äußeren Ring ausbreitet. So ist der Radius $y\lambda m$ für den zwischen diesen beiden liegenden dunklen Ring reserviert. Es ist auch zu bemerken, daß die Ringgruppe noch ganz vor-

handen und merklich kreisförmig ist, auch wenn das Gitter leicht verschoben ist.

Betrachten wir nun wieder das Streifensystem $M_2$: es gibt, wie wir schon hervorgehoben haben, keine Einschränkung in der Gitterfrequenz, welche dieses System erzeugen muß, so daß die Objektivöffnung und die Brennweite des Objektivs nur eine sekundäre Rolle spielen. Aus der Formel $M_2 = 2my/x$, wo $y$ und $x$ die Entfernung des Brennpunktes vom Gitter bzw. die Entfernung des Brennpunktes von der Beobachtungsfläche sind, folgt nun, daß der Limes von $x/y$ für $f = \infty$, vorausgesetzt, daß die Lage des Gitters und des Objektivs konstant bleiben, gleich 1 ist; deshalb sind die Streifen immer vorhanden und nehmen die Frequenz $M_2 = 2m$ an. Insbesondere ist der Zentralstreifen eine intensive Scheibe vom Durchmesser $\delta = 1/4m$. Aber wenn wir $f = \infty$ setzen, so heißt das, das Objektiv ausschalten, weshalb ein Zirkulargitter für sich selbst als Objektiv wirkt.

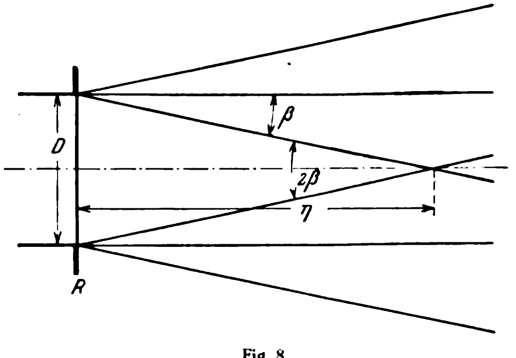


Fig. 8.

Man kann auch zu gleichen Resultaten durch direkten Beweis gelangen. Wird das Gitter $R$ vom Durchmesser $D$ (Fig. 8) von ebenen Wellen parallel getroffen, so interferieren von den sich bildenden Beugungswellen nur jene erster Ordnung im ganzen Intervall zwischen dem Gitter und einem Punkte der Achse (d. h. einer zum Gitter in seinem Zentrum senkrechten Geraden), welcher vom Gitter um

$$\eta = D/2\beta = D/2\lambda m \tag{8}$$

entfernt ist, und die Streifen besitzen die Frequenz $M_2 = 2m$.

Trifft die Welle unter einem kleinen Winkel $\gamma$ auf das Gitter, so hat man anfangs annähernd dieselben Erscheinungen wie für die Parallelwelle, mit der Ausnahme, daß jetzt die Zentralbilder auf einer Geraden liegen, welche durch das Zentrum des Gitters geht und unter dem Winkel $\gamma$ zur Achse geneigt ist. Aber jenseits einer gewissen Grenze treten andere Störungen auf, weil die Gitterstriche von den Punkten dieser Geraden aus elliptisch erscheinen. Dies bedarf hier keiner weiteren Erörterung, obwohl es von anderen Standpunkten aus von sehr großer Wichtigkeit ist.

Bedenken wir nun einige Vorteile dieser neuen Objektivform: nicht nur sphärische Aberration ist vermieden, sondern die Formel $\delta = 1/4\,m$ führt uns auch zum Schluß, daß das Bild vollständig achromatisch ist; und zwar nicht nur frei von der chromatischen Aberration durch Dispersion der Linsengläser, sondern auch von jenem chromatischen Restfehler, welcher sich auch in Spiegelbildern aus der Struktur des Beugungsscheibchens erklärt.

Somit haben wir zahlreiche Mittel, um die Bilder eines Sternes zu erhalten; es handelt sich nun darum, ihre Eigenschaften und das Auflösungsvermögen zu ermitteln.

Kehren wir noch zum ältesten System, dem Objektiv, zurück; wie schon mehrmals erwähnt wurde, ist das Bild eines Sternes eine von Ringen vom Radius $\varrho = i\lambda/2\alpha$ umgebene kleine Scheibe, wo $i$ ein Koeffizient ist, welcher die in der folgenden Tabelle angegebenen Werte annimmt:

| Ordnungszahl des Ringes | $i$ | Intensitätsmaximum, bezogen auf das Zentralscheibchen | Verteilung der Gesamtintensität auf Scheibchen und Ringe |
|---|---|---|---|
| 1 (Scheibchen) . . . . | 0,000 | 1 | 0,839 |
| 2 . . . . . . . . . . . | 1,638 | 0,017 45 | 0,071 |
| 3 . . . . . . . . . . . | 2,692 | 0,004 15 | 0,028 |
| 4 . . . . . . . . . . . | 3,716 | 0,001 65 | 0,015 |
| 5 . . . . . . . . . . . | 4,724 | 0,000 78 | 0,009 |
| 6 . . . . . . . . . . . | 5,724 | 0,000 43 | 0,006 |

Der Radius des Scheibchens wird oft in der Weise berechnet, daß man als solchen jenen des ersten dunklen Ringes annimmt, welcher $\varrho = 1{,}22\,\lambda/2\,\alpha$ ist.

Wenn die Lichtquelle ein Doppelstern ist, dessen Komponenten um den Winkel $\gamma$ voneinander abstehen, so entspricht einer jeden ein Scheibchen und ein Ringsystem; die erste Methode, um sie aufzulösen, beruht darauf, daß man die beiden Zentralscheibchen bei einer richtigen Vergrößerung in der Brennebene beobachtet; dies nennt man Beobachtung des Sternes mit dem Fernrohr. Es ist jedoch praktisch und theoretisch anerkannt, daß man zwei Scheibchen nicht mehr aufgelöst nennen kann, wenn der Abstand der Zentren kleiner als der Radius $\varrho$ des ersten dunklen Ringes ist; der reziproke Wert von $\varrho$ wird das Auflösungsvermögen des angewandten optischen Systems genannt. Da nun $\gamma = \varrho/f$ und $2\,\alpha = D/f$ ist, wird der kleinste auflösbare Wert von $\gamma$ in der Formel

$$\Gamma = 1{,}22\,\lambda/D$$

ausgedrückt. $1/\Gamma$ wählt man als Winkelmaß des Auflösungsvermögens.

Wenn man einer einfachen Vorstellung folgt, welche in der geometrischen Theorie der optischen Bilderzeugung wurzelt, sagt man gewöhnlich, daß $\Gamma$ die Grenze ist, unter welcher ein Instrument unfähig ist, Bilder zu liefern. Aber wenn wir als Bild eines Gegenstandes eine ihm ähnliche Figur, wie die obengenannte Theorie es verlangt, auffassen, so müssen wir bedeutend höhere Werte von $\gamma$ zulassen, um die Dimensionen des Beugungsbildes im Vergleich zur Sternbildentfernung vernachlässigen zu können. In Wirklichkeit beobachtet man jetzt Bilder, welche keine mathematische Ähnlichkeit mit dem Gegenstand aufweisen, und man sucht aus ihrem Verhalten einige Formsymptome oder Einzelheiten abzuleiten, so z. B. den Winkelabstand der Komponenten, wenn es sich um einen Doppelstern handelt.

In dieser Beurteilung sehr weit fortschreitend, erdachte A. Michelson sein Sterninterferometer [1]), welches jede geometrische Bildvorstellung vollständig ausschließt und $\gamma$ aus der Sichtbarkeit der geradlinigen Interferenzstreifen ableitet. Man erhält dasselbe Resultat auch mit Hilfe eines anderen von uns kürzlich beschriebenen Interferometers, welches Lineargitter verwertet [2]). Mit diesen beiden Instrumenten mißt man Winkelentfernungen bis zu

$$\Gamma = \lambda/2D,$$

vergrößert, somit um das 2,44 fache des Auflösungsvermögens eines gewöhnlichen Instruments.

Aber die Mittel, um zu dieser neuen Grenze zu gelangen, besitzt man auch in dem von Scheibchen und Ringen gebildeten Beugungsbilde; diese bilden in der Tat ein Zirkulargitter, welches mit großer Annäherung, abgesehen von den ersten Ringen, die Frequenz $m = 2\alpha/\lambda = D/\lambda f$ besitzt, und wenn die Quelle ein Doppelstern ist, so überlagern sich in der Brennebene zwei gleiche, mit den Zentren um $d = \gamma f$ entfernte Gitter, wobei sie Oppositionsstreifen bilden [3]), welche unter dem Winkel $\theta$ gegen die Verbindungslinie der Sterne geneigt sind, so daß

$$\cos\theta_{2k-1} = (2k-1)\lambda/4\alpha f\gamma = (2k-1)\lambda/2D\gamma \qquad (9)$$

---

[1]) A. A. Michelson, Phil. Mag. **30**, 1, 1890.

[2]) V. Ronchi, Linc. Rend. (6) **2**, 659, 1925; ebenda (6) **1**, 257, 1925.

[3]) Diese Streifen sind sehr gut sichtbar, so daß wir uns, da uns das Verleugnen ihrer Existenz sehr seltsam erschien, mit besonderer Sorgfalt der Nachforschung gewidmet haben, um unter den zahlreichen Werken eines zu finden, welches davon gesprochen hätte; die Forschung hat aber ein vollkommen verneinendes Resultat gegeben.

ist. In Wirklichkeit bildet sich infolge der abnehmenden Intensität der Ringe nur der Streifen $k = 1\,(o)$; aber das Minimum von $\gamma$ hat man eben, wenn der $\cos\theta_1 = 1$ und folglich

$$\Gamma = \lambda/2\,D$$

ist.

Eine Schwäche dieses Verfahrens ist die geringe Helligkeit der Ringe und überdies die rasche Abnahme derselben mit dem Zunehmen des Radius; um dies zu zeigen, haben wir in der vorhergehenden Tabelle einige Zahlenwerte hinzugefügt, welche die Verteilung des Lichtes in den verschiedenen Elementen des Beugungsbildes darstellen.

Es ist aber von Lord Rayleigh bewiesen worden, daß, wenn man mit Hilfe einer Blende den zentralen Teil des Objektivs ausschaltet, jene Verteilung in der Weise variiert, daß Ausdehnung und Helligkeit des Zentralscheibchens abnehmen, die Helligkeit der Ringe aber zunimmt, während die Radien etwa unverändert bleiben. Lord Rayleigh schloß so, daß das Auflösungsvermögen bei Wegnahme des zentralen Teiles des Objektivs größer wird, und zwar um so größer, je größer die Blende ist; somit erhält man das Maximum, wenn nur ein ganz dünner durchsichtiger Ring zurückbleibt. Andererseits ist das aus Beugungsringen bestehende Gitter unter diesen Bedingungen sehr gut sichtbar, und man kann die Messungen von $\theta$ mit großer Sicherheit ausführen.

Diese Überlegungen sind eigentlich für Messungen im monochromatischen Lichte gültig, aber, ungeachtet der Abhängigkeit des Winkels $\theta$ von $\lambda$, ist der Streifen $1\,(o)$ dieses Systems auch im weißen Lichte gut sichtbar; gewiß ist eine hinreichend starke Vergrößerung notwendig, um die Ringe gut unterscheiden zu können, weil die beiden Gitter nicht von kohärentem Lichte gebildet sind. Man muß auch bemerken, daß dieser Streifen, obwohl mit $1\,(o)$ bezeichnet, nicht schwarz ist, wie er in den Gittern der Fig. 2, 3 und 4 angedeutet ist; im Gegenteil, da man längs dieses Streifens die Durchkreuzung von mehreren hellen Ringen hat, so nimmt man ihn als Linie von stärkerer Helligkeit wahr. Und es ist merkwürdig zu beobachten, daß, ungeachtet der vollkommenen Unabhängigkeit beider Lichtquellen und folglich beider hellen Gitter, die Beugungserscheinungen die verschiedenen Ringe längs des Streifens unterbrochen erscheinen lassen[1]).

[1]) Da auch außerhalb des Brennpunkts ein Schnitt durch den Lichtkegel zahlreiche Beugungsringe aufweist, könnte man die Kriterien, welche wir entwickeln, auch bezüglich jener Ringe anwenden, und die zu diesem Zwecke gemachten Beobachtungen haben positive Resultate gegeben. Wir wollen aber nicht auf Einzelheiten eingehen, weil dieses ein minderinteressantes Verfahren ist.

Da nun $\theta_1$ von $\lambda$ abhängig ist, ist es notwendig, für Messungen im weißen Lichte die effektive Wellenlänge in den Berechnungen einzuführen, wie jene, welche in Formel (9) eingeführt, wenn $\gamma$ bekannt ist, uns den von $\theta_1$ beobachteten Wert gibt.

Dies bildet eine Schwierigkeit, wenn man die Energieverteilung im Spektrum der Lichtquelle nicht kennt, und ist jedenfalls eine Fehlerquelle, denn, da $\gamma$ durch

$$\gamma = \lambda/2\,D\cos\theta_1 \tag{10}$$

gegeben ist, überträgt sich eine jede prozentuale Ungewißheit von $\lambda$ auf einen gleichen prozentualen Fehler in $\gamma$. Es sei noch hinzugefügt, daß, wenn $\theta$ mit $\lambda$ variiert, der Streifen im weißen Lichte, obwohl sichtbar, verwaschen und die Messung von $\theta_1$ daher unsicher wird.

Daher ist es angebracht, $\gamma$ mit anderen Anordnungen[1]) zu messen; und die Zirkulargitter bieten sich zu diesem Zwecke in verschiedenen Formen, welche wir nun beschreiben wollen.

Ein auf die aus einem Objektiv austretende Welle zentriertes intrafokales Zirkulargitter bildet, wie wir schon bemerkt haben, in der Brennebene ein aus einer Gruppe von konzentrischen Ringen bestehendes Spektrum erster Ordnung. Wenn der Stern doppelt ist, so hat man zwei solche identische Gruppen, welche zwei übereinandergesetzte Zirkulargitter bilden, mit den Zentren um $f\gamma$ voneinander entfernt und mit der Frequenz $m = 2\,\alpha/\lambda$, wie im vorhergehenden Fall. Es bilden sich noch hyperbolische Kombinationsstreifen, welche als geradlinig angenommen unter dem Winkel $\theta_1$ zur Verbindungslinie der Sterne geneigt sind, weshalb $\cos\theta_1 = \lambda/2\,D\,\gamma$ ist, genau so wie für die Ringe des direkten Bildes, und ebenso wie für jene ist der kleinste Wert von $\gamma$ gleich

$$\Gamma = \lambda/2\,D.$$

Dieses Verfahren hat gegenüber dem vorhergehenden den Vorteil, daß man helle und nicht zu nahe dem Zentrum befindliche Ringe betrachten kann, auch wenn man die totale Öffnung benutzt. Man erkennt noch einen weiteren Vorteil in der Umgebung des Zentralteiles des Objektivs; andererseits hat man aber noch immer die Abhängigkeit des Winkels $\theta$ von $\lambda$, erschwert durch die Tatsache, daß man bei weißem Lichte Spektren erhält. Aber wenn man Gitter mit kleiner Frequenz anwendet, kann man sehr genaue Messungen vornehmen.

---

[1]) Es ist zu bemerken, daß das Michelsonsche Interferometer noch die Berechnung der effektiven Wellenlänge erfordert, während dies bei den Lineargittern vermieden wird.



Man kann nun auch die Schattenstreifen beobachten und diese nach verschiedenen Methoden benutzen, je nachdem die Versuchsbedingungen die Bildung der Systeme $M_1$ oder $M_2$ erlauben.

Beginnen wir mit dem System $M_2$; wenn der Stern ein Doppelstern ist, so verursacht eine jede der Komponenten die Bildung eines Streifensystems, welches ein Zirkulargitter darstellt, und man hat in dieser Weise zwei einander überlagernde Zirkulargitter. Um die Neigung der hyperbolischen Streifen berechnen zu können, muß man die Entfernung $d$ der beiden Gitterzentren kennen. Nun ergibt sich aus der Elementartheorie, welche wir auseinandergesetzt haben, nicht, wo das Zentrum der Schattenstreifen sich befinden muß, wenn das Gitter bezüglich der einfallenden Kugelwelle nicht zentriert ist; und da, wie gesagt, eine exakte

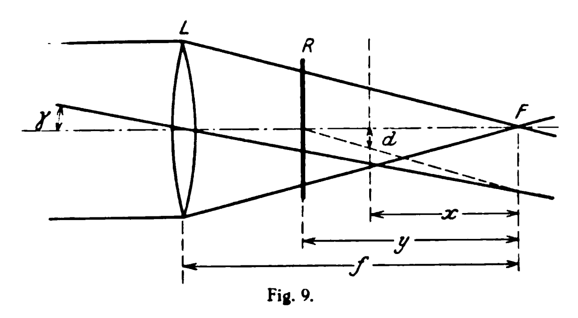



Fig. 9.

Theorie auf sehr große Schwierigkeiten stößt, so bleibt uns nichts anderes übrig, als uns dem Versuche anzuvertrauen, aus welchem hervorgeht, daß

$$d = \gamma f (y - x)/y \tag{11}$$

ist, d. h. daß die Zentren der beobachteten Gitter sich immer auf denjenigen Geraden befinden, welche das Zentrum des materiellen Gitters $R$ (Fig. 9) mit den Bildern der Sterne (in geometrischem Sinne) verbinden. Führen wir die Ausdrücke für $M_2$ und für $d$ in (3) und in (2) ein, so haben wir

$$\cos \theta_{2k-1} = (2k - 1)/4\, m f \gamma \frac{y - x}{x},$$

$$\cos \theta_{2k-2} = (2k - 2)/4\, m f \gamma \frac{y - x}{x}.$$

Um das Auflösungsvermögen zu berechnen, muß man die Bedingungen aufsuchen, für welche $\theta$ den Maximalwert annimmt: $m$, $f$ und $\lambda$ sind aber Konstanten, wenn das Gitter, das Objektiv und der Stern gegeben sind, und $y$ kann beliebige Werte annehmen, aber unter der Bedingung, daß diese Werte in ein Maximum einbegriffen sind, welches von

seinen Dimensionen abhängig ist; man muß ferner $x$ seinen Minimalwert geben, wenn das Gitter intrafokal, und den Maximalwert, wenn es ultrafokal ist, Werte, welche in den Formeln (4) und (6) gegeben sind, weil man für $x < \xi$ bzw. für $x > \xi$ keine Schattenstreifen mehr hat. Mithin wird der Maximalwert von $\cos\theta$ bei gegebenem Objektiv und gegebenem Sterne für ein beliebiges Gitter und für beliebige Werte von $y$ durch

$$\cos\theta_{2k-1} = (2k-1)\Big/2\frac{D}{\lambda}\gamma; \qquad \cos\theta_{2k-2} = (2k-2)\Big/2\frac{D}{\lambda}\gamma$$

ausgedrückt. Da die geringste Auflösung der Gitter wahrgenommen wird, wenn $\cos\theta_1 = 1$ ist, ist der kleinste noch meßbare Wert von $\gamma$ auch in diesem Falle gleich

$$\Gamma = \lambda/2D.$$

Diese Grenze ist infolge zahlreicher und sehr genauer Messungen experimentell kontrolliert worden, und nur zufolge dieser Messungen und

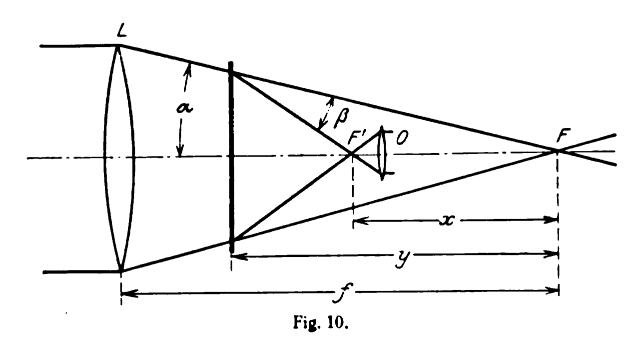



Fig. 10.

der sicheren Erkenntnis, daß jede andere Hypothese für den Ausdruck von $d$ zu nicht entsprechenden Versuchsresultaten führte, ist die Formel (11) festgestellt worden.

Da die Wahl der Gitterlage keinen Einfluß auf das Auflösungsvermögen ausübt, kann diese praktisch bestimmt werden, und nur deswegen ist es vorteilhaft, $y$ größere Werte zu geben. Alsdann sind aber mit Gittern hoher Frequenz die Streifen sehr schmal, so daß ein Okular erforderlich ist, um sie zu beobachten. Die Beobachtungsfläche ist somit die Brennebene des Okulars, und ihre Entfernung vom Brennpunkte $F$ des Objektivs (Fig. 10) ist gleich $x$.

Geben wir $x$ zuerst den Wert $y$; man sieht dann das materielle Gitter (welches wir, um uns eine klare Vorstellung zu machen, intrafokal annehmen); bewegt man nun das Okular längs der Achse in Richtung

auf den Brennpunkt, so beobachtet man, wie sich die Striche infolge eines sehr komplizierten Vorganges verdoppeln; es beginnt sich nun das Schattenstreifensystem $M_2$ zu bilden. Dieses System erscheint einfach und ohne jede Spur von Kombinationsstreifen, weil die Gitterzentren noch immer zu nahe sind; aber in dem Augenblicke, wo $x$ einen solchen Wert annimmt, daß

$$4\,m\,f\,\gamma\,\frac{y-x}{x} = 1 \tag{12}$$

wird, erscheint der Streifen 1 ($o$) in der Richtung der Verbindungslinie der Sterne; lassen wir $x$ weiter abnehmen, so hat man die gleiche Aufeinanderfolge von Streifen, wie sie schon für die progressive Dezentrierung von zwei Zirkulargittern beschrieben worden ist (Fig. 2, 3 und 4). Das Streifenfeld reduziert sich indessen immer mehr auf den Durchmesser, bis es ganz verschwindet, wenn $x = \xi$ wird.

Die Vorteile dieses Verfahrens bestehen hauptsächlich darin, daß man doppeltachromatische Streifen hat, weil die Schattenstreifen, welche die Zirkulargitter bilden, achromatisch sind; ebenso sind die Kombinationsstreifen achromatisch, insofern ihr $\theta$ nicht von $\lambda$ abhängig ist. Andererseits ist es sehr bemerkenswert, daß die Auflösungsgrenze noch immer $2\,D/\lambda$ ist, auch für Streifen, welche von $\lambda$ unabhängig sind, weil natürlich jetzt die Grenze von $\xi$ abhängt, welches eine Funktion von $\lambda$ ist.

Wenn der Stern weiß ist, so beobachtet man während der Verschiebung des Okulars gegen den Brennpunkt (immer wenn das Gitter intrafokal ist), da $\xi$ eine wachsende Funktion von $\lambda$ ist, zuerst die weißen Schattenstreifen, aber in dem Augenblick, wo sich die roten Wellen erster Ordnung von der Achse entfernen, kann man das Feld von grünlichen Streifen durchzogen sehen, welche in Violett übergehen und schließlich ganz verschwinden. Diese Anordnung erlaubt uns somit, Beobachtungen im monochromatischen Lichte mit kurzen Wellenlängen ohne irgendwelche Filter vorzunehmen, selbst wenn der Stern weiß ist.

Während in den weißen Bildern bei Verwendung eines Objektivs das Auflösungsvermögen dem besser sichtbaren $\lambda$ entspricht und auch von den weniger sichtbaren Strahlungen bedeutend gestört wird, wenn $\lambda$ größer ist, können wir mit Hilfe der Zirkulargitter ein Maximum des Auflösungsvermögens mit Strahlungen kleinerer Wellenlängen erzielen.

Ähnliche Erscheinungen hat man, wenn das Gitter ultrafokal ist; aber wir wollen uns nicht weiter auf ihre Beschreibung einlassen, da der Unterschied nur ein quantitativer ist.

In allen Fällen jedoch nimmt das Streifensystem $M_2$ das Zentrum des Feldes ein, und der letzte, mit dem Variieren von $x$ verschwindende Streifen ist eben der Zentralstreifen, welcher, wie schon gesagt (7), ein Scheibchen vom Durchmesser $\delta = x/4\,m\,y$ ist.

Wenn man nun zu der geometrischen Fragestellung zurückkehren will, weshalb das helle Scheibchen oder Ringsystemzentrum als **Bild** des Sternes anzusehen ist, so sind wir mit Hilfe dieser Anordnung imstande, die Bilder der Komponenten des Doppelsternes zu erhalten, auch während man die Streifen für die interferometrische Messung von $\gamma$ anwendet. Und da man mit Hilfe einer einfachen Rechnung beweisen kann, daß das eine Scheibchen das andere berührt ($d = \delta$), eben wenn Formel (12) erfüllt ist, folgert man, daß die sogenannte visuelle Auflösung der Scheibchen in diesem Falle für

$$\Gamma = \lambda/2\,D$$

die gleiche ist wie bei normaler Beobachtung mit einem Objektiv für $\Gamma = 1{,}22\,\lambda/D$.

Wenn wir also das Gitter als einfaches Okular und nicht mehr als Interferometer (wie wir das Instrument zur Messung von $\gamma$ mit Hilfe der Streifen nennen) anwenden, ist das Auflösungsvermögen 2,44 mal größer als jenes des in gewöhnlicher Weise angewandten Objektivs.

Verfügend über die zahlreichen Variablen in der Formel

$$\gamma = (2\,k - 1)/4\,m\,f\,\frac{y - x}{x}\cos\theta_{2\,k-1}, \tag{13}$$

kann man in verschiedener Weise vorgehen, um $\gamma$ zu erhalten:

a) Bei gegebenem Objektiv und Gitter ($f$ und $m$) kann man letzteres in einer gewissen Lage und das Okular in einer anderen günstigen Lage, welche übrigens beliebig sein kann ($x > \xi$), fixieren, um Streifen zu erhalten. Mit Hilfe eines Positionskreises bestimmt man den Winkel $2\,\theta_{2\,k-1}$ zwischen zwei Ästen des Streifens $k$ [im allgemeinen liegt der Streifen $k = 1$ ($o$) vor] und hat so alle Argumente, um $\gamma$ mit Hilfe der Formel (13) berechnen zu können.

b) Man kann noch $y$ fixieren und dann jene Lage des Okulars aufsuchen, für welche die Streifen eine leicht zu beurteilende Neigung annehmen: so z. B. kann diese auch ohne Positionskreis gut bestimmt werden, wenn $\theta_1 = 45^0$ ist, weil die Hyperbel $k = 1$ ($o$) gleichseitig ist, oder auch wenn $\theta_1 = 0^0$ ist, weil sich der Streifen auf eine zur Verbindungslinie der Sterne parallele Gerade reduziert; so wird die Anwendung des Positionskreises vermieden. Wenn man $x$ gemessen hat, wendet man wieder die Formel (13) an.



c) $y$ sei noch immer fixiert; man macht Messungen von $\theta_{2k-1}$ für $x = \xi$ nach Formel (4) oder (6); alsdann berechnet man $\gamma$ aus der Formel

$$\gamma = (2k - 1)\lambda/2D\cos\theta_{2k-1}, \tag{14}$$

welche die Kenntnis von $y$, $x$, $f$ und $m$ nicht erfordert; jedoch ist die Messung von $D$ nötig, welche sehr einfach ist, und jene von $\lambda$; es ist zu bemerken, daß hier $\lambda$ nicht die effektive Wellenlänge ist, welche in den anderen Anordnungen erscheint, sondern jene, welcher die ausgeführte Beobachtung infolge jenes weiter oben beschriebenen Monochromatisierungsprozesses entspricht.

d) Man fixiert die Lage des Okulars und variiert $y$, und zwar verschiebt man das Gitter so lange, bis man entweder zu Streifen von eigenartiger Form wie im Falle b) gelangt, indem man die Anwendung des Positionskreises vermeidet und die Formel (13) anwendet, oder bis es gelingt, die Brennebene des Okulars mit dem vom Brennpunkte um $\xi$ entfernten Punkte zusammenfallen zu lassen, so daß man auf den Fall c) geführt wird und die Formel (14) anwenden kann.

e) Man kann ohne weiteres, wenn $y$ fixiert ist, das Okular mit einem Fadenmikrometer versehen, die Messung auf das zentrale Bild erstrecken und so $d$ bestimmen; alsdann kann man mit Hilfe der Formel (11)

$$\gamma = \frac{d}{f}\frac{y}{y - x} \tag{15}$$

weiter rechnen.

Um die Konstanten und Variablen dieser verschiedenen Formeln zu bestimmen, lassen sich verschiedene Methoden anwenden. Für $f$ wollen wir auf andere diesbezügliche Bemerkungen hinweisen[1]); $m$ ist im allgemeinen vom Gitterverfertiger bekannt, für die Messung von $x$ genügt es, das Okular parallel zur Achse des Objektivs längs einer Teilung zu bewegen, und die Weglänge zu messen, welche sich zwischen der Einstellung, in der man die Werte von $\theta$ bestimmt, und jener, in welcher man in gewöhnlicher Weise das Bild des Sternes im Brennpunkte wahrnimmt, erstreckt; dies kann auch, ohne das Gitter zu entfernen, gemacht werden. Endlich, um $y$ zu bestimmen, geht man in ganz ähnlicher Weise vor wie für $x$, nur muß man beachten, daß, wenn das Gitter mit dem Brennpunkt zusammenfällt, die Schattenstreifen des Systems $M_1$ unendlich breit sind. Da es aber auch sein kann, daß $m$ zu groß ist, um das System $M_1$

[1]) V. Ronchi, Per determinare la distanza focale degli Obbiettivi. L'Universo 5, 7, 1924; Derselbe, Sull'uso degli strumenti spettroscopici ad alto potere risolutivo. Cim. (N. S.) 1, 1925.

zu erhalten, kann man noch viele andere Kunstgriffe finden, welche uns erlauben, den Brennpunkt festzustellen oder zu entscheiden, wann der Brennpunkt mit dem Gitter zusammenfällt.

Um $\theta$ messen zu können, benötigt der Positionskreis nur einer Kreisteilung und eines Diametralfadens, welcher äußerst fein sein muß, wenn die Sichtbarkeit der hyperbolischen Streifen und der Zentralbilder nicht gestört werden soll. Der rationellste Kreis müßte eigentlich zwei Diametralfäden in der Weise verbinden, daß sie gleichzeitig um denselben Winkel, aber in entgegengesetzter Richtung rotieren. Wir haben noch keine Gelegenheit gehabt, ein solches Mikrometer zu konstruieren; aber mit jeder Vorsicht, welche eine von der Erfahrung nicht erprobte Versicherung verdient, glauben wir, daß die Genauigkeit der Messungen bis zu einer bisher noch nicht erreichten Grenze zunehmen müßte.

Ein eigentliches Fadenmikrometer ist dann notwendig, wenn man Messungen nach e) vornehmen will.

Es ist kaum bemerkenswert, daß man die Messungen der Schattenstreifensysteme $M_2$ auch mittels des Intrafokalgitters und des Ultrafokalokulars ausführen kann.

Aber auch das Schattenstreifensystem $M_1$ kann oft mit großem Vorteil auf das vorhergehende angewendet werden. Es verlangt jedoch besondere Bedingungen; denn während sich das System $M_2$ mit jeder beliebigen Gitterfrequenz bildet, und man immer das Zentralbild hat, bildet sich das System $M_1$ nur für $m < 2\,\alpha/\lambda$, und das Zentralbild hat man nur für $m < \alpha/\lambda$. Wenn man nun in Formel (3) die Ausdrücke für $M_1$ und $d$ aus Formel (11) einsetzt, hat man

$$\cos\theta_{2k-1} = (2k-1)\Big/2\,m f\gamma\,\frac{y-x}{x}\,. \tag{16}$$

Da man, wenn für $x$ der vorteilhaftere Wert, und zwar $\infty$, gesetzt wird,

$$\gamma = (2k-1)/2\,m f \cos\theta_{2k-1} \tag{17}$$

erhält, oder auch, wenn wir $x$ unter Fortlassung des Vorzeichens den kleinsten Wert $\xi$ nach Formel (5) geben, man

$$\gamma = (2k-1)\Big/\left(4\,m f - \frac{2D}{\lambda}\right)\cos\theta_{2k-1}$$

hat, so ergibt sich die Notwendigkeit, ein Maximum der Frequenz anzuwenden, um das Auflösungsmaximum zu erhalten. Andererseits kann man als Grenze setzen

$$m = 2\,\alpha/\lambda, \quad k = 1, \quad \text{und} \quad \cos\theta_1 = 1;$$

man erhält nochmals

$$\Gamma = \lambda/2\,D.$$

In der Praxis könnte es unvernünftig erscheinen, zu diesem Verfahren greifen zu müssen, während das vorhergehende dieselben Resultate ohne irgend welche Einschränkungen der Frequenz liefert. Man hat aber den Vorteil, daß man das Streifensystem $M_1$ erhalten kann, auch wenn $y$ sehr klein ist, und folglich die Streifen so breit erscheinen, daß sie sehr leicht auch ohne Okular beobachtet werden können, wenn man das Objektiv hinter dem Gitter betrachtet. Wenn wir nun in Formel (16) $y = 0$ setzen, oder wenn man

$$\lim_{x=\infty} (y - x)/x = 1$$

annimmt (da die Streifen nicht lokalisiert sind, akkommodiert sich das Auge auf Unendlich), ist immer Formel (17) gültig, welche nur die Messung von $\theta$ erfordert, wenn die Konstanten $m$ und $f$ einmal bekannt sind.

Die Formel (17) ist auch dann gültig, wenn man Lineargitter in der von uns vorher beschriebenen Weise anwendet, und man kann von einem Zirkulargitter zu einem linearen in einfacher Weise übergehen, wenn man es dezentriert. Da die Richtungen der hyperbolischen Streifen normal sind zu denjenigen der Striche eines solchen Lineargitters, welches bei gleicher Frequenz ein Optimum der Sichtbarkeit der Streifen aufweist, so kann man, wenn man das Gitter dezentriert und das Zentrum in den Richtungen, welche früher von den hyperbolischen Streifen eingenommen waren, verschiebt, die mit diesen Streifen unternommenen Messungen kontrollieren, indem man das Gitter als Lineargitter anwendet.

Dies hat einen praktischen Wert, insofern die Streifen des Systems $M_1$ und $M_2$ zwischen nicht kohärenten Sternen nur Kontrast-, aber nicht Interferenzstreifen und darum weniger sichtbar sind, so daß es mit wenig Licht bequemer sein kann, sich auf die Sichtbarkeit der geradlinigen Streifen zu beziehen.

Nun wollen wir die Reihe der Auflösungsmethoden mit der Prüfung des Verhaltens eines einzigen Zirkulargitters in Gegenwart eines Doppelsternes beschließen. Es sei jetzt $D$ der Durchmesser des Gitters und $g$ die Entfernung jener Fläche, welche mit der Gitterfläche parallel ist, und in welcher man die Beobachtungen, z. B. mit Hilfe eines Okulars unternimmt. Die Frequenz des Systems $M_2$ ist $2m$, die Entfernung der Gitterzentren, d. h. der Sternbilder, ist

$$d = g\,\gamma. \tag{18}$$

Aus Formel (3) findet man, daß

$$\gamma = (2k - 1)/4\,m\,g\cos\theta_{2k-1}. \tag{19}$$

Den Minimalwert erhält man nun, wenn man $k = 1$, $\cos \theta_1 = 1$, und nach Formel (8) $g = \eta$ setzt. Es folgt, daß

$$\Gamma = \lambda / 2\, D.$$

Also auch ein einziges Zirkulargitter trennt die Doppelsterne mit einem 2,44 mal größeren Auflösungsvermögen als ein Objektiv von gleichem Durchmesser; und das Gitter trennt sie auf zweierlei Weise, wie ein Objektiv, insofern es Bilder liefert, oder wie ein Interferometer, insofern es erlaubt, die Winkelentfernung mittels der Beobachtung der Streifen zu messen. Deshalb finden wir für ein Zirkulargitter, welches das Okular ersetzt, den Namen Okularinterferometer geeignet, und den Namen Objektivinterferometer für ein Zirkulargitter, welches die Rolle des Objektivs übernimmt.

Da man die Formel (19) ebenso schreiben kann wie Formel (14),

$$\gamma = (2\,k - 1)\, \lambda / 2\, D \cos \theta_{2\,k-1},$$

wenn man in einer vom Gitter entfernteren Ebene beobachtet, so kann man jetzt die Messung an Doppelsternen nach der gleichen Methode vornehmen, wie wenn sich das Gitter zwischen Objektiv und Okular befinden würde, mit dem Vorteil, daß man zwei Messungen weniger braucht, wenn man anstatt Formel (13) die Formel (19) anwendet. Und auch die Methode e) erscheint jetzt vereinfacht, denn obwohl sie immer dasselbe Auflösungsvermögen beibehält, beansprucht die Formel $\gamma = d/g$ zwei Messungen weniger als die Formel (15). Das sichtbare Auflösungsvermögen ist dasselbe, weil jetzt $\delta = 1/4\, m$ und $d = g\, \gamma$ ist; und wenn wir die Grenze dort ziehen, wo das eine Scheibchen das andere berührt ($d = \delta$), so hat man $\gamma = 1/4\, m g$ und in der vom Gitter um $\eta$ entfernten Ebene

$$\Gamma = \lambda / 2\, D.$$

Somit ist das Objektivinterferometer nicht nur äquivalent mit einem Objektiv, dessen Durchmesser 2,44 mal größer und das frei von sphärischer Aberration und vollkommen achromatisch ist, sondern es führt auch ein automatisches Mikrometer mit sich.

Man kann sogar zu dem Schlusse kommen, daß in allen Beobachtungen des Streifensystems $M_2$ mit dem Gitter hinter dem Objektiv, letzteres nur die Aufgabe hat, die Welle sphärisch zu gestalten, so daß man das ganze Licht durch ein kleineres Gitter gehen läßt, oder auch das Gitter sozusagen zu vergrößern, bis es den Durchmesser des Objektivs selbst erhält.

Es ist noch folgendes zu bemerken: wenn man in einer Ebene in der Entfernung $\eta$ vom Gitter beobachtet, tritt der Zentralteil der

Beugungswellen erster Ordnung gar nicht auf, und der Zentralteil der direkten Wellen nur so, daß er ein gleichförmiges Feld als Untergrund liefert, auf welchem dann die Streifen $M_2$, mit offenbarem Schaden für letztere, hervortreten müssen. So ist es sehr vorteilhaft, den Zentralteil des Gitters ohne weiteres fortzuschaffen und nur einen Rand mit so vielen Zeilen freizulassen, als notwendig ist, um hinreichend starke und durch Beugungsstreifen an den Rändern nicht gestörte Beugungswellen erhalten zu können.

Somit findet man wieder die Bestätigung der schon von berühmten Optikern, besonders von Lord Rayleigh, aufgestellten Sätze, daß die für die Abbildung wirksamen Strahlen die peripherischen sind[1]).

Entfernen wir uns aber von der Theorie und nähern wir uns der Praxis, so sehen wir, daß die Vorteile der Gitter immer mehr zunehmen. Der Umstand, daß es nicht möglich ist, ein gänzlich aberrationsloses Objektiv zu konstruieren, führt zu einer weiteren Abnahme des Auflösungsvermögens unter $D/1{,}22\,\lambda$. Auf die Gitter hingegen haben die Axialaberrationen, d. h. die sphärische und die chromatische Aberration und die Zonenfehler, im allgemeinen keinen Einfluß. Und dies wird sofort durch die Erwägung bewiesen, daß es verschiedene Verfahren gibt, in welchen es nur notwendig ist, $\lambda$ und $D$ zu kennen. Die Tatsache ist auch Gegenstand von sehr genauen Beobachtungen und Messungen gewesen, und es ist sogar gelungen, mit aus einfachen Linsen bestehenden Objektiven, welche ein um ein Drittel kleineres Auflösungsvermögen aufwiesen als das theoretische $D/1{,}22\,\lambda$, genaue Messungen bis auf 1 Proz. mittleren Fehlers zu erhalten, und zwar für Werte von $\gamma$, welche dem theoretischen Limes $\lambda/2\,D$ sehr nahe kommen.

Die Fehler und im allgemeinen alles, was die Symmetrie des Bildes stört, schwächen auch die Empfindlichkeit der Zirkulargitter ab, jedoch ist dies viel mehr mit dem gewöhnlichen Objektiv der Fall. Es ist z. B. wohl bekannt, was mit dem Bilde eines Sternes geschieht, wenn man vor einem Objektiv, auch nur vom Durchmesser eines Zentimeters, eine gewöhnliche Glasplatte, wie solche von photographischen Platten, aufstellt. Wir haben hingegen sehr genaue und dem theoretischen Limes sehr nahe

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit ist zu bemerken, daß es, wenn man die Photographie eines sehr feinen Zirkulargitters ausführen will, vorteilhaft ist, den zentralen Teil des Objektivs abzublenden, den analogen Regeln folgend, wie wir sie schon für die Lineargitter gefunden haben, und wie schon in unserer Note: Sull'utilità di diaframmi speciali davanti alle lenti. Cim. (N. S.) **3**, 1925, auseinandergesetzt wurde.

kommende Messungen auch mittels eines auf der geschwärzten Schicht einer photographischen Platte angebrachten Zirkulargitters mit acht Strichen pro Millimeter und von 12 mm Durchmesser ausgeführt, indem wir es als Objektivinterferometer verwandten. Die Zentralbilder waren unkenntlich, die Ringe hingegen immer beobachtungsfähig, und die hyperbolischen Streifen konnten mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Wir kommen somit zu folgendem Schlusse: Die dargelegten Untersuchungen lassen Annäherung zwischen den Aufgaben eines Zirkulargitters und einer Linse erkennen. Nicht allein ist dieser Vergleich damit zu begründen, daß das Objektivinterferometer Sternbilder im geometrischen Sinne liefert, sondern auch damit, daß die Wirkung des Okularinterferometers bezüglich der Bilder, welche von dem angebrachten Objektiv geliefert werden, zur Bestätigung dieser Meinung beiträgt. Die Formel (11), welche experimentell abgeleitet worden ist, schreibt in der Tat dem Gitterzentrum die gleichen Aufgaben zu wie den Knotenpunkten der Linsen. Die Brennweite bleibt undefiniert, weil die Schattenstreifen und die Zentralbilder nicht lokalisiert sind; es gibt aber einen Punkt auf der Achse, über welchen hinaus jede Interferenz aufhört. Einfache geometrische Überlegungen erlauben nun, diesen Punkt der Objektivinterferometerachse dem Brennpunkt einer Linse analog zu setzen; dieser Punkt ist übrigens, unter der Annahme, daß die einfallende Welle eben ist, bestimmt worden, und er verschiebt sich längs der Achse mit Annäherung der Lichtquelle nach dem gleichen Gesetz, nach welchem sich das Bild der Lichtquelle verschieben würde, wenn das Gitter durch eine Linse mit dem Brennpunkt in diesem Punkte ($f = \eta$) ersetzt würde. Der konstante Winkel, um welchen der einfallende Strahl infolge Prismenwirkung am Rande derselben abweichen muß, stellt nun im Objektivinterferometer den konstanten Beugungswinkel $\beta = \lambda\, m$ dar.

Wenn man auf die verschiedenen dargelegten Verfahren zurückblickt, so sieht man, daß alle, auch die beim Michelsonschen Interferometer und Lineargitter nur selten angewandten Verfahren, zum Limes

$$\Gamma = \lambda/2\, D$$

führen; die Linsen jedoch[1]) führen in der von ihnen beanspruchten geometrischen Funktion zu einem Limes, welcher 2,44 mal größer ist;

[1]) Zusammen mit den Linsen kommen eigentlich zum gleichen Limes die Zirkulargitter mit abnehmender Frequenz bei Zunahme des Radius, welche schon von L. Soret (Pogg. Ann. **156**, 99, 1875) und von R. W. Wood (Phil. Mag. **45**,

und je mehr sie von den Linsen abstehen, um Interferenzringe zu werden, um so mehr nähern auch diese sich dem allgemeinen Limes. Das Beugungsbild selbst führt zu diesem Limes, insofern man den Zentralteil allein vernachlässigt, welcher gerade nur vom geometrischen Standpunkt aus einige Bedeutung hat.

Für die Linsen ist ferner alles viel komplizierter als für die anderen Systeme: es bestehen abgesonderte Hauptebenen und Knotenpunkte, es bestehen unvermeidliche und nicht zu mindernde Aberrationen, die Struktur des Beugungsbildes selbst ist sehr merkwürdig; es gibt nur eine einzige Ebene, in welcher Sternbilder entstehen. Für die Gitter hingegen ist alles sehr einfach: man hat weder Aberrationen zur Achse noch Einschränkungen, welche nicht der Auflösungsgrenze zugeschrieben seien.

Es erscheint somit logisch, wenn man sagt, daß das Zirkulargitter ein rationeller Linsentypus, und die Linse mit einem Zirkulargitter verglichen ein komplizierter Mechanismus ist.

Und wenn einmal der gefundene Limes $1{,}22\,\lambda/D$ überschritten worden ist, erscheint dies sehr natürlich, weil der eigentliche Limes jener der Gitter, und zwar der interferenzielle Limes

$$\Gamma = \lambda/2\,D$$

ist, welcher ganz das Aussehen und die Eigenschaften eines natürlichen Limes hat, solange man bekannte Verfahren und jedes andere Verfahren, welches auf Lichtinterferenzen gegründet ist, zur Untersuchung der Lichtwellen anwendet. Die Hoffnung, die Grenze überschreiten zu können, liegt in dem Vertrauen, neue Erscheinungen zu finden, um den Menschen weitere Ausblicke zu erschließen.

Die gewöhnlichen Linsen haben aber den Gittern gegenüber gewisse Vorteile von anderen Standpunkten aus, welche an die Natur der Urteilskraft, mit welcher sie erbaut und studiert wurden, gebunden sind. Denn wenn man sagt, daß die Linse die von einem Lichtpunkt kommenden Strahlen in einem Punkte konzentriert, daß sie vom geometrischen Standpunkt aus den Gegenständen ähnliche Bilder liefert, insofern diese Beweisgründe als gültig angenommen werden können, weil die Lichtwellenlänge vernachlässigt werden kann und die Strahlen geometrische Linien sind, so sind die Linsen von den Interferenzvorrichtungen unübertroffen.

Aber wenn man, die groben Bilder beiseite lassend, in die Einzelheiten und in die kleinsten Krümmungen der Beugungsbilder eingehen

511, 1898) studiert wurden. Die Eigenschaften dieser Gitter, welche einerseits ähnlich sind mit jenen der Linsen und andererseits jenen der Interferometer, werden in einer demnächst folgenden Abhandlung dargelegt werden.

will und muß, um zu entdecken, was noch darunter verborgen ist, dann muß man die Linsen vollständig durch geeignetere Vorrichtungen ersetzen.

Man könnte den Einwand machen, daß die Interferenzverfahren geringe Intensitäten liefern; das ist wahr. Wenn man das Licht konzentrieren muß, ist eine Linse zu empfehlen, aber das geht alles auf Kosten der Auflösung, denn jede Methode, welche den höchsten Limes erreichen will, muß vom zentralen Teil des Beugungsbildes einen Teil der Lichtenergie entfernen, ihn zerstreuen oder vernichten.

In den astronomischen Forschungen müßte somit die rationellste Vorrichtung ein als Objektivinterferometer angewandtes Zirkulargitter sein. Gegenwärtig kann die Herstellung eines Objektivs von 1 m Durchmesser viel leichter als die Konstruktion eines Gitters von 40 cm Durchmesser erscheinen; wenn aber die Technik der Lösung dieses neuen Problems nur einen geringen Teil ihrer Anstrengungen, welche sie während vieler Jahrhunderte zur Erlangung der gegenwärtigen Resultate hat ausüben müssen, widmen will, kann man wohl hoffen, zu Objektivinterferometerdurchmessern gelangen zu können, welche man sich für normale Objektive nicht träumen ließ.

Und ganz analog im spektroskopischen Felde, wo gegenwärtig die Grenze $1{,}22\,\lambda/D$ der rechtwinkligen Sektion der Dispersionsapparate auf $\lambda/D$ reduziert worden ist, muß man zum natürlichen Limes $\lambda/2\,D$ kommen können, und somit das Auflösungsvermögen jedes Instruments verdoppeln.

Aber wie man dies erhält, wird Gegenstand von weiteren Mitteilungen sein.

---

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg.

# Minimalstellen der regulären Reflexion.

Von **Karl Pfannenberg** in Marburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1926.)

**Mit Hilfe elektrischer Wellen werden die Minimalstellen der regulären Reflexion bei Wasser und Kochsalzlösungen bestimmt.**

Was die Abhängigkeit der Intensität des reflektierten Lichtes vom Einfallswinkel angeht, so findet man in der Literatur fast ausschließlich die Ansicht vertreten, daß sie mit zunehmendem Einfallswinkel dauernd wächst.

Diese Feststellung ist auch im allgemeinen richtig. Bei Stoffen mit einem Brechungsexponenten größer als 3,732 stellt sich jedoch kein dauernder Anstieg der reflektierten Intensität ein, sondern ein stark ausgeprägtes Minimum tritt bei einem von $n$ abhängigen Winkel auf.

Darauf machte F. Jentzsch-Gräfe[1]) aufmerksam. Einen Teil seiner Resultate hatte übrigens schon Mascart gefunden und beiläufig in seinem „Traité d'Optique“ [2]) erwähnt.

Jentzsch findet als Bedingung für das Eintreten eines Reflexionsminimums:

$$\cos^3(\alpha - \beta) = \cos(\alpha + \beta), \tag{1}$$

wo $\alpha$ der Einfalls- und $\beta$ der Brechungswinkel ist.

In Verbindung mit dem Brechungsgesetz errechnet sich dann für den kritischen Brechungsexponenten $n$ der schon angegebene Wert 3,732, für den das Minimum ebenso wie für $n < 3,732$ gerade noch bei $0^0$ Einfallswinkel liegt. Wird der Brechungsexponent dagegen größer, so verschiebt sich das Reflexionsminimum nach steigendem Einfallswinkel zu.

Im sichtbaren Gebiete treten so hohe Brechungsindizes allerdings nicht auf. Man ist vielmehr auf elektrische Wellen angewiesen, und ich habe daher im folgenden die Theorie auf diesem Wege zu bestätigen gesucht.

Der Behälter für die Substanzen. Es wurde zu den Untersuchungen zunächst Wasser genommen, das für elektrische Wellen einen Brechungsindex von 8,964 zeigt.

---

[1]) F. Jentzsch-Gräfe, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 361, 1919.

[2]) Traité d'Optique, **2**, 417, 1891.



Damit die Reflexion genau gemessen werden konnte, mußte als Wasserbehälter ein nicht störendes (also kein metallisches) Gefäß verwandt werden. Als solches diente ein Holzkasten ($1{,}20 \,.\, 1{,}25 \,.\, 0{,}2\ m^3$), der an den undichten Stellen gut verkittet und einige Male mit dicker

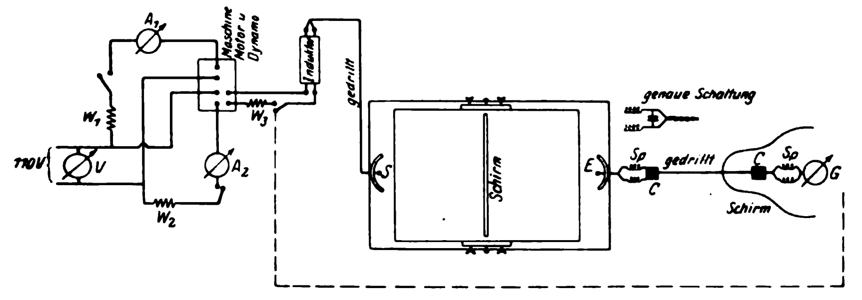



Fig. 1.

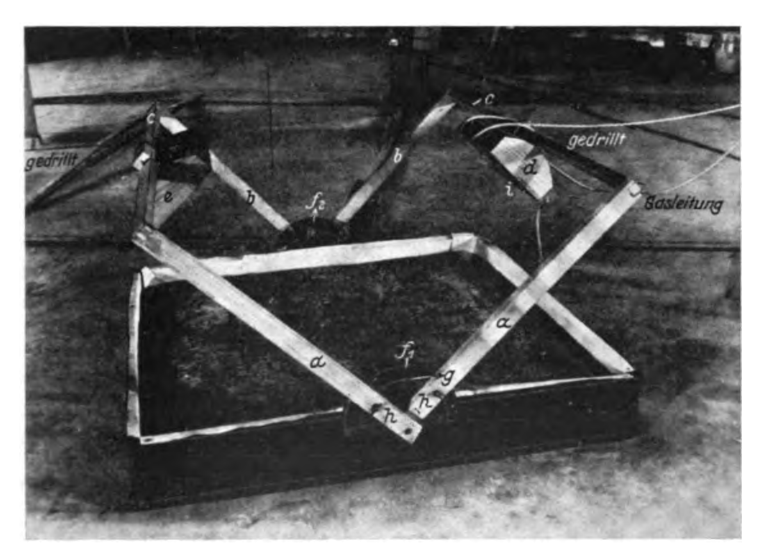



Fig. 2.

Ölfarbe überstrichen wurde. Trotzdem hielt er nach einem Vierteljahre nicht mehr dicht, so daß man ihn mit einer wasserundurchlässigen Gummidecke auslegen mußte.

An jeder Querseite dieses Behälters waren, wie aus Fig. 1 und 2 zu ersehen ist, in 13 cm Höhe über seinem Boden je zwei Leisten (0,80 m lang, Fig. 2 *a* und *b*) einander gegenüber befestigt. Von diesen wurden wieder je zwei von verschiedenen Seiten durch einen dritten Stab (*c*)

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg.

# Minimalstellen der regulären Reflexion.

Von **Karl Pfannenberg** in Marburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. April 1926.)

Mit Hilfe elektrischer Wellen werden die Minimalstellen der regulären Reflexion bei Wasser und Kochsalzlösungen bestimmt.

Was die Abhängigkeit der Intensität des reflektierten Lichtes vom Einfallswinkel angeht, so findet man in der Literatur fast ausschließlich die Ansicht vertreten, daß sie mit zunehmendem Einfallswinkel dauernd wächst.

Diese Feststellung ist auch im allgemeinen richtig. Bei Stoffen mit einem Brechungsexponenten größer als 3,732 stellt sich jedoch kein dauernder Anstieg der reflektierten Intensität ein, sondern ein stark ausgeprägtes Minimum tritt bei einem von $n$ abhängigen Winkel auf.

Darauf machte F. Jentzsch-Gräfe[1]) aufmerksam. Einen Teil seiner Resultate hatte übrigens schon Mascart gefunden und beiläufig in seinem „Traité d'Optique"[2]) erwähnt.

Jentzsch findet als Bedingung für das Eintreten eines Reflexionsminimums:

$$\cos^3(\alpha - \beta) = \cos(\alpha + \beta), \qquad (1)$$

wo $\alpha$ der Einfalls- und $\beta$ der Brechungswinkel ist.

In Verbindung mit dem Brechungsgesetz errechnet sich dann für den kritischen Brechungsexponenten $n$ der schon angegebene Wert 3,732, für den das Minimum ebenso wie für $n < 3,732$ gerade noch bei $0^0$ Einfallswinkel liegt. Wird der Brechungsexponent dagegen größer, so verschiebt sich das Reflexionsminimum nach steigendem Einfallswinkel zu.

Im sichtbaren Gebiete treten so hohe Brechungsindizes allerdings nicht auf. Man ist vielmehr auf elektrische Wellen angewiesen, und ich habe daher im folgenden die Theorie auf diesem Wege zu bestätigen gesucht.

Der Behälter für die Substanzen. Es wurde zu den Untersuchungen zunächst Wasser genommen, das für elektrische Wellen einen Brechungsindex von 8,964 zeigt.

---

[1]) F. Jentzsch-Gräfe, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 361, 1919.
[2]) Traité d'Optique, **2**, 417, 1891.



Damit die Reflexion genau gemessen werden konnte, mußte als Wasserbehälter ein nicht störendes (also kein metallisches) Gefäß verwandt werden. Als solches diente ein Holzkasten ($1{,}20 \cdot 1{,}25 \cdot 0{,}2\ m^3$), der an den undichten Stellen gut verkittet und einige Male mit dicker

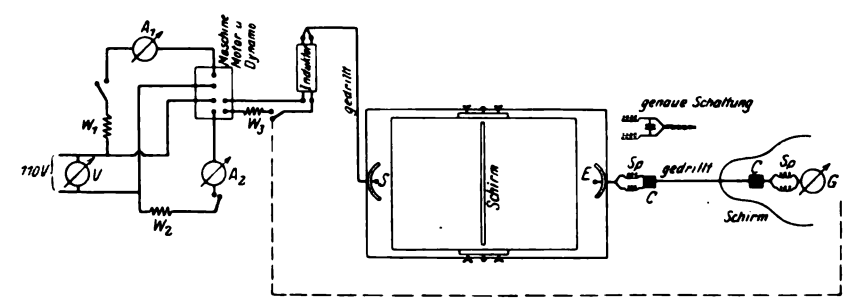



Fig. 1.

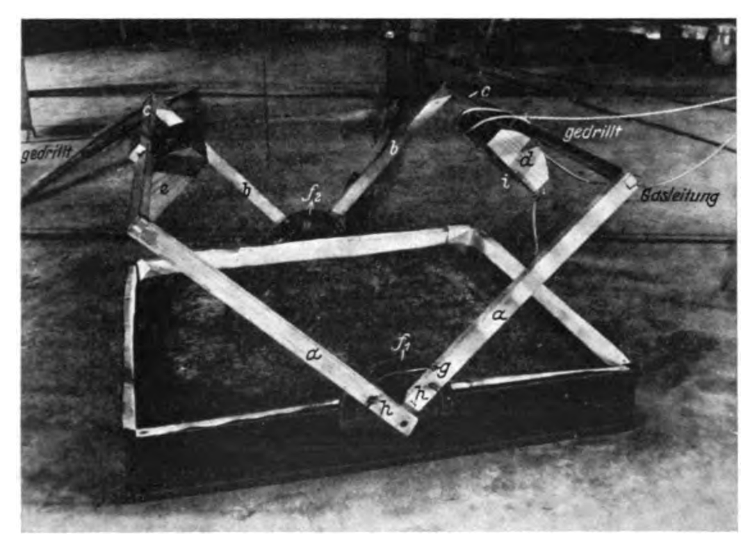



Fig. 2.

Ölfarbe überstrichen wurde. Trotzdem hielt er nach einem Vierteljahre nicht mehr dicht, so daß man ihn mit einer wasserundurchlässigen Gummidecke auslegen mußte.

An jeder Querseite dieses Behälters waren, wie aus Fig. 1 und 2 zu ersehen ist, in 13 cm Höhe über seinem Boden je zwei Leisten (0,80 m lang, Fig. 2 *a* und *b*) einander gegenüber befestigt. Von diesen wurden wieder je zwei von verschiedenen Seiten durch einen dritten Stab (*c*)

verbunden, in dessen Mitte der Sender (*d*) und gegenüber der Empfänger (*e*) angebracht waren. Die beiden am Kasten festgemachten Leisten *a* und *b* liefen über einem Halbkreise mit Gradeinteilung ($f_1$, $f_2$) in einer Nute (*g*), so daß sie mittels Flügelmuttern in jeder Gradeinstellung gehalten werden konnten.

Die Sendeapparatur. Als Sender wurde ein zuerst von G. Mie[1]) angegebener Oszillator verwandt, über dessen Brauchbarkeit Mie schon 1910 berichtete. Diese Art der Oszillatoren wurde von H. Rukop[2]) genau untersucht und seitdem von L. Machts[3]), R. Weichmann[4]) und anderen benutzt.

Der zu den Messungen benutzte Sender hatte einen Wellenlängenbereich von 25 bis 40 cm. Er ist in Fig. 3 in Vorderansicht dargestellt. Die beiden Antennen *A*, die durch einen Posaunenauszug *P* beliebig verlängert werden konnten, sind in zwei Messingbarren *B* eingeschraubt. Die Barren sind auf zwei Kondensatorplatten *C* aufgelötet, die voneinander durch eine 0,2 mm starke, isolierende Ebonitplatte *D* getrennt werden. Die Kupferelektroden *E* der Funkenstrecke konnten durch drei Mikrometerschrauben *F* einander parallel gegenübergestellt werden.

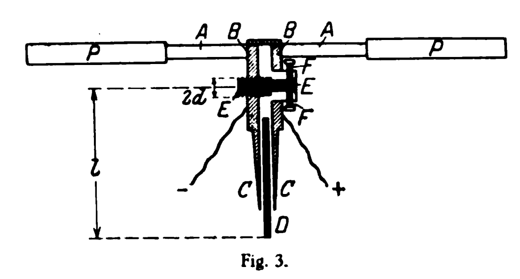


Fig. 3.

Bei dem von mir benutzten Sender betrug der Abstand *l* von der Mitte der Elektrodenflächen (vom Durchmesser $b = 3{,}8$ mm) bis zum Ende der quadrantenförmigen Kondensatorplatten (*C*) 15 mm.

Der Sender befand sich im Brennpunkte eines für die entsprechende Sendelänge berechneten Metallspiegels (*d*, Fig. 2); d. h. die Spiegelbrennweite betrug $\lambda/4$.

Die Funkenstrecke wurde mit Leuchtgas gekühlt, das mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Leuchtgas zeigte sich wirksamer als $H_2$, was nach Mie gleichzeitig auf eine chemische Wirkung schließen läßt. Die Funkenstrecke betrieb ein Induktor, dessen Primärspule von einer Wechselstrommaschine mit 50 Perioden beschickt wurde, und der sekundär

---

[1]) G. Mie, Phys. ZS. **11**, 1035, 1910.
[2]) H. Rukop, Ann. d. Phys. **42**, 489, 1913.
[3]) Cl. Schaefer und L. Machts, ebenda **74**, 255, 1924.
[4]) R. Weichmann, ebenda **66**, 501, 1921.

5000 Volt Spannung lieferte. Die Maschine ihrerseits lag, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, an der 110-Volt-Leitung der Institutsbatterie.

Um die Konstanz der Spannungen und Stromstärken zu prüfen, befanden sich in dem Primärkreise verschiedene Meßinstrumente. Außerdem konnte dieser Kreis vom Galvanometer aus mittels einer Schnur beliebig unterbrochen und somit die Funkenstrecke je nach Bedarf in Betrieb gesetzt werden.

Die Empfangsapparatur. Der Empfänger war ein linearer Kristalldetektor, wie ihn L. Bergmann[1]) benutzt hatte. Er befand sich an der zweiten Querleiste ($c$) im Brennpunkte eines dem Sendespiegel gleichen Hohlspiegels ($e$). Die Zuleitungsdrähte zum Galvanometer liefen wie beim Sender, gedrillt und isoliert durch den Metallspiegel des Empfängers. Außerdem lagen nach Fig. 1 in dieser Leitung je zweimal zwei Drosselspulen (zuerst angewandt von L. Bergmann) (Spule 1: 2 cm Durchmesser, 5 cm lang, 100 Windungen. Spule 2: 1,3 cm Durchmesser 1 cm lang, 250 Windungen) und zwei Kapazitäten (je zwei $\mu$F). Über den Zweck derselben vergleiche weiter unten.

Das Galvanometer[2]) (vom d'Arsonval-Typus) war durch einen Metallschirm gegen zerstreute Strahlung geschützt.

Ein ebensolcher vertikaler Schirm[3]) befand sich in der Mitte zwischen Sender- und Empfängerspiegel über dem Wasserkasten. Seine Größe 1,15 . 1,90 m² reichte aus, um jede direkte Strahlung vom Sender zum Empfänger zu verhindern.

Vorläufige Messungen. Mit der beschriebenen Apparatur begann ich meine Messungen, die sämtlich auf dem 15 . 15 . 8 m³ großen Dachboden des Instituts über dem großen Hörsaal ausgeführt wurden. Die Wahl dieses Ortes wurde durch zwei Gründe veranlaßt: Einmal enthielt dieser Raum wenig Eisen oder andere Metalle, und zum anderen wurden wegen der großen Ausdehnung des Raumes die Störungen durch Reflexion der Wellen an den Wänden des Zimmers herabgesetzt und dadurch die Messungen im geschlossenen Raume überhaupt erst möglich.

Es wurde zunächst der mit Gummi gedichtete Kasten bis zum Drehungspunkt der Sender- und Empfängerleisten, d. h. 13 cm hoch, mit Wasser gefüllt. Dazu gehörte eine Wassermenge von rund 160 Litern. Der zur Abschirmung der direkten Senderstrahlung über dem Behälter

1) L. Bergmann, Ann. d. Phys. 67, 30, 1922.

2) Empfindlichkeit: $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil.

3) Fig. 1; bei Fig. 2 absichtlich weggelassen, weil er sonst zuviel vom Sender oder Empfänger verdeckte.

angebrachte Metallschirm befand sich in der günstigsten Stellung 14 cm über dem Wasserspiegel.

Sämtliche Messungen wurden mit einer Wellenlänge $\lambda = 25$ cm ausgeführt, nachdem Sender und Empfänger durch Variieren der Antennenlänge außerhalb der Apparatur aufeinander abgestimmt waren.

Die Wellenlänge war mittels Resonanzkurven, die nach der „Boltzmannschen Interferenzmethode“ aufgenommen wurden, bestimmt.

Bevor ich zu den eigentlichen Messungen überging, prüfte ich zunächst, ob die Apparatur auch störungsfrei war:

Der Senderspiegel wurde mit einer Metallhülle umgeben, so daß das Meßinstrument der Empfangsanordnung keinen Ausschlag anzeigen durfte, weil keine Strahlung mehr vom Sender nach dem Empfänger gelangen konnte. Dies war jedoch nicht der Fall. Es zeigte sich vielmehr ein Ausschlag (in den folgenden Ausführungen „Fehlausschlag“ genannt) im Galvanometer, der die Intensität der Senderstrahlung bei offenem Sender erheblich übertraf.

Der Fehlausschlag wurde durch Strahlung hervorgerufen, die von Teilen der Zuleitungsdrähte des Senders ausging, die als Schwingungskreise wirkten. Sie konnte so auf die Galvanometerleitung der Empfangsapparatur auftreffen und zum Detektor gelangen.

Nach vielen Bemühungen drückte ich den Fehlausschlag durch folgende Verbesserungen der Apparatur auf einen konstanten Betrag herab, der nur noch 0,5 bis 1 Proz. des Maximalausschlages betrug.

Es wurde die schon erwähnte Unterbrechungsstelle zur Inbetriebsetzung der Funkenstrecke aus dem Sekundärkreise des Induktors, in dem sie sich zuerst befand, in den Primärkreis verlegt.

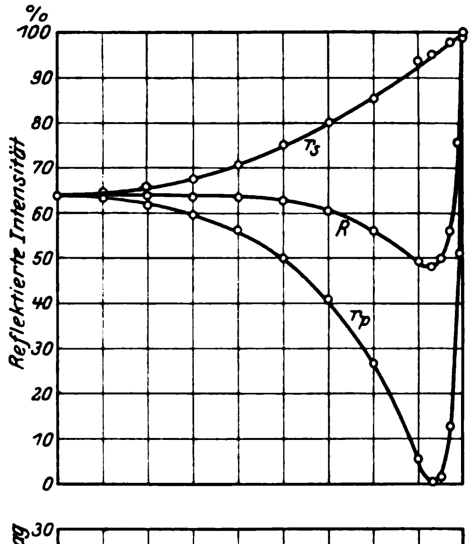
Weiter ließ sich der Fehlausschlag durch Drillen und Horizontallegen der Zuleitung vom Induktor zur Funkenstrecke und vom Empfänger zum Galvanometer verkleinern.

Der schließlich zufriedenstellende Erfolg wurde dadurch erzielt, daß, wie oben angegeben ist, in die Galvanometerleitung zwei Drosselspulen eingefügt wurden. Nach deren Einbau war nur noch ein kleiner konstanter Ausschlag von wenigen Skalenteilen im Galvanometer festzustellen. Die Spulen versperrten infolge ihrer hohen Selbstinduktion den vagabundierenden elektrischen Schwingungen, die von hinten auf die Galvanometerleitung auftrafen, den Weg zum Detektor. Der Ausgleich erfolgte durch die den Zuleitungsdrähten parallel geschalteten Kondensatoren. Infolgedessen zeigte das Galvanometer nur den Gleichstrom an.

der im Detektor von den vom Sender in den Spiegel gelangenden Wellen erzeugt wurde.

Die Ergebnisse der nun vorgenommenen Messungen an Wasser waren sowohl bei $r_s$ als auch $r_p$ [1]) befriedigend. Nur bei den Stellen des streifenden Einfalls war noch eine Störung vorhanden. Der Grund war der, daß bei beiden Stellungen ein Teil des Empfänger- und Senderspiegels tiefer als der Wasserspiegel zu liegen kam, so daß ein beträchtlicher Teil der Strahlung von dem davorliegenden Wasser absorbiert wurde.

Diesem Übelstande half ein kleiner Kunstgriff ab. Es wurden zwei Metallklappen (Fig. 2, *i*) angefertigt, und mit ihnen der untere Teil des Senders, der unter den Wasserspiegel zu liegen kam, in senkrechter und paralleler Stellung abgeschirmt. Die Intensität der Senderstrahlung wurde so in allen Stellungen auf die Hälfte reduziert.



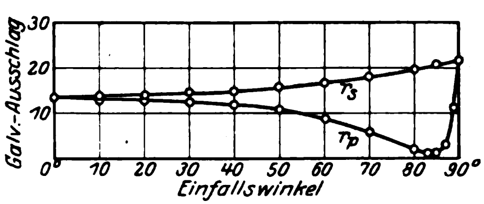




Fig. 4.

Mit dieser Verbesserung stellte ich jetzt bei verschiedenem Einfallswinkel die Reflexion fest. Von den folgenden Stoffen wurden je drei bis fünf Meßreihen aufgenommen.

Endgültige Messungen. Fig. 4 mit den dazugehörigen Tabellen enthält die Werte für Wasser. Die gemessenen $r_s$- und $r_p$-Werte sind darin in Skalenteilen und in Prozenten der Maximalstrahlung von $r_s$ bzw. $r_p$ angegeben.

---

[1]) Es bedeuten $r_s$ und $r_p$ die Reflexionskoeffizienten linear polarisierter Strahlung, wenn deren Vektor senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene schwingt. Dann ist $R = \frac{r_s + r_p}{2}$.

**Wasser. Werte zu Fig. 4.**

| Einfallswinkel | $r_s$ gem. Skalenteile | $r_s$ gem. in Proz. | $r_s$ ber. in Proz. | $r_p$ gem. Skalenteile | $r_p$ gem. in Proz. | $r_p$ ber. in Proz. | $R$ gem. in Proz. | $R$ ber. in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 13,5 | 64,2 | 63,88 | 13,5 | 64,2 | 63,88 | 64,2 | 63,88 |
| 10 | 13,6 | 64,3 | 64,32 | 13,3 | 63,5 | 63,45 | 63,9 | 63,88 |
| 20 | 13,8 | 66 | 65,63 | 13 | 61,8 | 62,08 | 63,9 | 63,85 |
| 30 | 14,2 | 67,5 | 67,83 | 12,5 | 59,5 | 59,61 | 63,5 | 63,72 |
| 40 | 14,9 | 70,5 | 70,93 | 11,8 | 56,1 | 55,7 | 63,3 | 63,32 |
| 50 | 15,7 | 75 | 74,95 | 10,5 | 50 | 49,72 | 62,5 | 62,34 |
| 60 | 16,8 | 80 | 79,9 | 8,5 | 40,5 | 40,52 | 60,2 | 60,21 |
| 70 | 18,0 | 85,6 | 85,83 | 5,5 | 26,4 | 26,2 | 56 | 56,01 |
| 80 | 19,5 | 93,4 | 92,55 | 1,1 | 5,1 | 4,87 | 49,2 | 48,71 |
| 83 | 19,7 | 95 | 94,68 | 0,1 | 0,47 | 0,22 | 47,7 | 47,45 |
| 85 | 20,2 | 95,5 | 96,16 | 0,3 | 1,4 | 1,44 | 48,4 | 48,80 |
| 87 | 20,5 | 97,5 | 97,68 | 2,7 | 12,8 | 12,86 | 55,1 | 55,27 |
| 89 | 20,8 | 99,5 | 99,22 | 10,7 | 51 | 52,99 | 75,3 | 76,11 |
| 90 | 21,1 | 100 | 100 | 20,5 | 98 | 100 | 99,5 | 100 |

Es stellen die ausgezogenen Linien im oberen Teil der Fig. 4 die für $n = 8{,}964$ berechneten Kurven dar, während die gemessenen Werte durch Kreise angedeutet sind. Als 100 Proz. der reflektierten Strahlung wurde jedesmal der Maximalausschlag von $r_s$ bzw. $r_p$ angenommen, der bei beiden fast gleich war.

Man sieht aus den Kurven, wie nach der Theorie zu erwarten war. daß eine wie gewöhnlich von 0° bis 90° ansteigende Reflexion hier nicht auftritt, sondern ein Minimum ungefähr bei 83° eintritt. Es ist also $R_{\min} < R_0$. Neben der übereinstimmenden Art des Verlaufes der theoretischen und experimentellen Kurve stehen auch die Größen der theoretisch und experimentell gefundenen Werte sehr schön im Einklang; denn der theoretische und experimentelle Wert der Reflexion beträgt bei 0° rund 64 Proz. der Maximalstrahlung, und auch an der Minimalstelle und anderen Winkeln stimmen die Intensitäten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der experimentell gefundene Wert des Brechungsexponenten stimmt mit dem für die theoretische Kurve zugrundegelegten ($n = 8{,}964$) bestens überein; denn nach Formel (1) ergibt sich unter Anwendung des Brechungsgesetzes:

$$\sin^2 \alpha_{\min} = \frac{4}{3} - \frac{n^2 - n\sqrt{n - 12}}{18}.$$

Nach den vorliegenden Messungen muß man ferner schließen, daß die Dicke der Wasserschicht (13 cm) völlig ausreicht, um jede störende Reflexion an der unteren Wasserfläche zu vermeiden. Dies Ergebnis

war nach den Messungen von Eckert[1]) zu erwarten, der für Wasserschichtdicken von 4,44 mm nur noch eine Durchlässigkeit von 0,5 Proz. fand.

Außerdem wurde für verschiedene Einfallswinkel von 0° bis 90° die Summe der Reflexionen an der oberen und unteren Fläche nach der „Airyschen Formel"[2])

$$J = \frac{4\,a^2 + \sin^2\left(\pi\,\frac{\gamma}{\lambda}\right)}{(1+\tau_1)^2 + 4\,\tau_1\left[\sin^2\left(\pi\,\frac{\gamma}{\lambda}\right)\right]}$$

berechnet.

Hier bedeutet $a$ die Amplitude der Strahlung. $\gamma = 2\,d\,n\,.\cos\beta$, $d$ = Schichtdicke und $\tau_1 = \frac{\sigma+\tau}{2}$, wo $\sigma = -\frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sin(\alpha+\beta)}$ und $\tau = \frac{\operatorname{tg}(\alpha-\beta)}{\operatorname{tg}(\alpha+\beta)}$ ist.

Die so gefundenen $J$-Werte zeigen eine starke Abweichung von den für die einfache Reflexion berechneten und gemessenen Werten, sowohl für die Größe der Intensitäten bei den einzelnen Winkeln als auch für die Lage des Reflexionsminimums. Man sieht also sofort, daß eine merkliche Störung durch die Rückfläche nicht vorhanden ist, da sonst der Verlauf ein total anderer hätte sein müssen.

Das für Wasser ($n = 8{,}964$) bei 83° gefundene Minimum verschiebt sich nach der Theorie für größere Brechungsindizes nach 90° und für kleinere nach 0° zu.

Es wäre deshalb wünschenswert gewesen, auch mit Stoffen von anderen $n$-Werten ($n$ natürlich auch hier $> 3{,}732$) Reflexionsmessungen vorzunehmen.

Von vornherein fallen die festen Körper weg; denn weder für Licht noch für elektrische Wellen sind Körper mit einem Brechungsindex größer als 3,732 bekannt. Nach der „Debyeschen Dipoltheorie"[3]) existieren nämlich nur bei isolierenden Flüssigkeiten fertige Dipole, die die Dielektrizitätskonstante und somit auch den Brechungsindex erhöhen.

Nach dieser Theorie hätte man die Minimalstellen der Reflexion bei Flüssigkeiten wie Aceton, Alkohol, Nitrotoluol, Nitrobenzol und Ameisen-

---

[1]) F. Eckert, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 307, 1913.

[2]) E. Gehrcke, Die Anwendung der Interferenzen. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1906.

[3]) P. Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912; P. Debye und E. Hückel, ebenda **24**, 185, 1923.

Wasser. Werte zu Fig. 4.

| Einfallswinkel | $r_s$ gem. Skalenteile | $r_s$ gem. in Proz. | $r_s$ ber. in Proz. | $r_p$ gem. Skalenteile | $r_p$ gem. in Proz. | $r_p$ ber. in Proz. | $R$ gem. in Proz. | $R$ ber. in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 13,5 | 64.2 | 63,88 | 13.5 | 64.2 | 63.88 | 64.2 | 63.88 |
| 10 | 13,6 | 64.3 | 64,32 | 13.3 | 63.5 | 63.45 | 63.9 | 63.8[illegible] |
| 20 | 13,8 | 66 | 65.63 | 13 | 61.8 | 62.08 | 63.9 | 63.85 |
| 30 | 14.2 | 67.5 | 67.83 | 12.5 | 59.5 | 59.61 | 63.5 | 63.72 |
| 40 | 14.9 | 70.5 | 70.93 | 11.8 | 56,1 | 55.7 | 63.3 | 63.32 |
| 50 | 15,7 | 75 | 74.95 | 10.5 | 50 | 49.72 | 62.5 | 62.34 |
| 60 | 16,8 | 80 | 79,9 | 8.5 | 40.5 | 40.52 | 60.2 | 60.21 |
| 70 | 18,0 | 85,6 | 85.83 | 5.5 | 26,4 | 26.2 | 56 | 56.01 |
| 80 | 19,5 | 93.4 | 92.55 | 1.1 | 5.1 | 4.87 | 49.2 | 48.7[illegible] |
| 83 | 19,7 | 95 | 94.68 | 0.1 | 0.47 | 0.22 | 47.7 | 47.45 |
| 85 | 20,2 | 95,5 | 96.16 | 0,3 | 1.4 | 1.44 | 48.4 | 48.80 |
| 87 | 20,5 | 97.5 | 97.68 | 2.7 | 12.8 | 12.86 | 55.1 | 55.27 |
| 89 | 20,8 | 99.5 | 99.22 | 10.7 | 51 | 52.99 | 75.3 | 76.11 |
| 90 | 21,1 | 100 | 100 | 20.5 | 98 | 100 | 99.5 | 100 |

Es stellen die ausgezogenen Linien im oberen Teil der Fig. 4 die für $n = 8,964$ berechneten Kurven dar, während die gemessenen Werte durch Kreise angedeutet sind. Als 100 Proz. der reflektierten Strahlung wurde jedesmal der Maximalausschlag von $r_s$ bzw. $r_p$ angenommen, der bei beiden fast gleich war.

Man sieht aus den Kurven, wie nach der Theorie zu erwarten war, daß eine wie gewöhnlich von 0° bis 90° ansteigende Reflexion hier nicht auftritt, sondern ein Minimum ungefähr bei 83° eintritt. Es ist also $R_{\min} < R_0$. Neben der übereinstimmenden Art des Verlaufes der theoretischen und experimentellen Kurve stehen auch die Größen der theoretisch und experimentell gefundenen Werte sehr schön im Einklang: denn der theoretische und experimentelle Wert der Reflexion beträgt bei 0° rund 64 Proz. der Maximalstrahlung, und auch an der Minimalstelle und anderen Winkeln stimmen die Intensitäten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Der experimentell gefundene Wert des Brechungsexponenten stimmt mit dem für die theoretische Kurve zugrundegelegten ($n = 8,964$) bestens überein: denn nach Formel (1) ergibt sich unter Anwendung des Brechungsgesetzes:

$$\sin^2 \alpha_{\min} = \frac{4}{3} - \frac{n^2 - n\sqrt{n - 12}}{18}.$$

Nach den vorliegenden Messungen muß man ferner schließen, daß die Dicke der Wasserschicht (13 cm) völlig ausreicht, um jede störende Reflexion an der unteren Wasserfläche zu vermeiden. Dies Ergebnis

war nach [illegible] setzte die Untersuchung schichtdicke [illegible] da, wie schon erwähnt, fand. [illegible] riiert.

Außer [illegible] proz.) zeigte nur eine ge- die Summe [illegible] Abweichung von der für „Airyschen [illegible] ung jedenfalls nicht weiter- [illegible] rte sind in Figur 5 und der [illegible] auch hier das für $n$ größer

[illegible]

berechnet.

Hier bedeu[illegible]

$d =$ Schichtdi[illegible]

$r = \frac{\mathrm{tg}\,(\alpha - [illegible]}{\mathrm{tg}\,(\alpha + [illegible]}$

Die so [illegible] für die einfach[illegible] für die Größe [illegible] die Lage des [illegible] liche Störung [illegible] Verlauf ein [illegible]

Das für [illegible] sich nach [illegible] kleinere [illegible]

Es [illegible] anderen [illegible] vorzunehmen.

Von [illegible] noch für [illegible] größer als [illegible] existieren [illegible] die Diele[illegible]

Nach [illegible] Flüssigk[illegible]

[illegible] zu Fig. 5.

| [illegible] | $r_p$ gem. in Proz. | $R$ gem. in Proz. |
|---|---|---|
| | 62,6 | 62,6 |
| | 62,3 | 62,8 |
| | 60,3 | 62,2 |
| | 58,8 | 63,3 |
| | 54,1 | 62 |
| | 48,5 | 61,5 |
| | 36,1 | 58 |
| | 23,6 | 54,4 |
| | 3,9 | 47,6 |
| | 0,45 | 47,3 |
| | 1,8 | 47,9 |
| | 5,1 | 50,5 |
| | 37,8 | 67,9 |
| | 74,6 | — |
| | 99 | 100 |

[illegible] Werte zu Fig. 6.

| $r_p$ gem. Skalenteile | $r_p$ gem. in Proz. | $R$ gem. in Proz. |
|---|---|---|
| 19,5 | 59,5 | 59,5 |
| 19,2 | 58,5 | 59,3 |
| 18,8 | 57,4 | 59,3 |
| 18,1 | 54,9 | 59,9 |
| 17 | 51,8 | 58,8 |
| 14,5 | 44 | 58 |
| 11,8 | 36 | 55,9 |
| 7 | 21,2 | 53,2 |
| 1,5 | 4 | 47,8 |
| 0,2 | 0,5 | 46,8 |
| 1,2 | 3 | — |
| 2,2 | 6,5 | 50,8 |
| 8 | 23 | 60,2 |
| 19,5 | 60 | 80 |
| 33,0 | 100 | 100 |

[1] [illegible]
[2] [illegible] Viewe[illegible] 24, [illegible]

säure nachweisen können, die sämtlich einen größeren Brechungsindex als 3,732 besitzen.

Aber dieses Vorhaben wurde vereitelt, da die Untersuchungen wegen des großen Kasteninhalts zu teuer geworden wären, und obendrein hätten diese Substanzen die von mir benutzte Gummidichtung angegriffen.

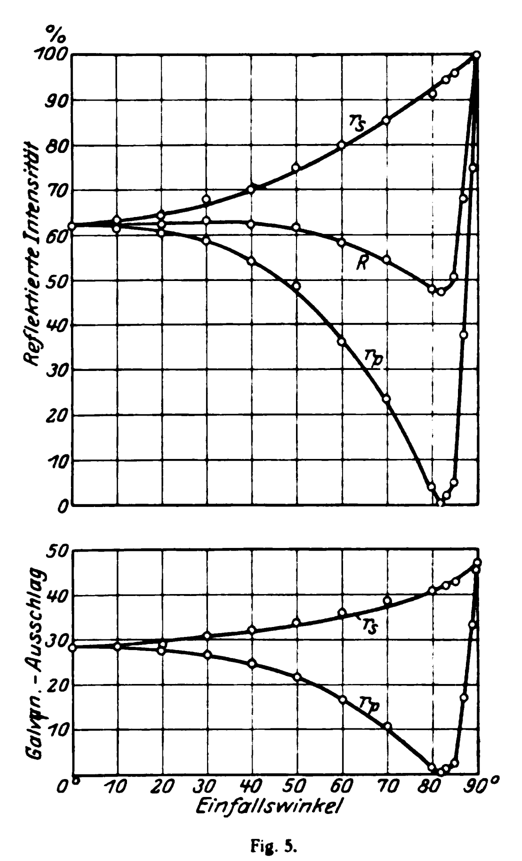



Fig. 5.

Als einziger Ausweg blieb die Untersuchung von verschieden stark konzentrierten wässerigen Salzlösungen; denn bekanntlich[1]) ist die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon$ der Lösung, also auch der Brechungsindex $n = \sqrt{\varepsilon}$ geändert im Vergleich mit dem des Lösungsmittels.

Erst kürzlich hat H. Zahn[2]) einige weitere Messungen von Dielektrizitätskonstanten veröffentlicht, an Natrium- und Lithiumchloridlösungen. Lithiumchlorid war freilich ebenfalls wegen der Preisfrage nicht zu verwenden.

Es blieb mir also nur übrig, die Reflexionsmessungen an wässerigen Kochsalzlösungen vorzunehmen.

Zu diesen Lösungen ist zu bemerken, daß bei der Herstellung der Lösungen jedesmal mehrere Liter Wasser und die dazugehörige Salzmenge genommen und diese Mischung erst in einem Glasgefäß gelöst wurde, bevor man sie in den Behälter brachte. Es mußte nämlich jede Verunreinigung, die durch ein anderes, etwa metallisches Gefäß hätte

---

[1]) P. Drude, Wied. Ann. **59**, 50, 1896; Z. B. Sommer, Diss. Berlin 1922.

[2]) H. Zahn, ZS. f. Phys. **31**, 362, 1925, Nr. 5/6; Phys. ZS. **26**, 680, 1925, Nr. 19.

entstehen können, vermieden werden. Außerdem setzte die Untersuchung eine genaue Konzentration der Lösung voraus, da, wie schon erwähnt, der Brechungsindex mit der Konzentration variiert.

Die erste gemessene Kochsalzlösung (3 proz.) zeigte nur eine geringe, innerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichung von der für Wasser erhaltenen Kurve, so daß diese Lösung jedenfalls nicht weiterführte. Die gemessenen und berechneten Werte sind in Figur 5 und der zugehörigen Tabelle wiedergegeben. Es tritt auch hier das für $n$ größer

Kochsalz (3proz.). Werte zu Fig. 5.

| Einfallswinkel | $r_s$ gem. Skalenteile | $r_s$ gem. in Proz. | $r_p$ gem. Skalenteile | $r_p$ gem. in Proz. | $R$ gem. in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 28 | 62,6 | 28,2 | 62,6 | 62,6 |
| 10 | 28,5 | 63,2 | 28 | 62,3 | 62,8 |
| 20 | 29 | 64,1 | 27,2 | 60,3 | 62,2 |
| 30 | 30,5 | 67,8 | 26,3 | 58,8 | 63,3 |
| 40 | 31,8 | 69,9 | 24,4 | 54,1 | 62 |
| 50 | 33,5 | 74,4 | 21,8 | 48,5 | 61,5 |
| 60 | 36 | 79,8 | 16,3 | 36,1 | 58 |
| 70 | 38,5 | 85,2 | 10,6 | 23,6 | 54,4 |
| 80 | 41 | 91,2 | 1,8 | 3,9 | 47,6 |
| 82 | — | — | 0,2 | 0,45 | 47,3 |
| 83 | 42 | 47,9 | 1 | 1,8 | 47,9 |
| 85 | 43 | 50,5 | 2,5 | 5,1 | 50,5 |
| 87 | — | — | 17 | 37,8 | 67,9 |
| 89 | — | — | 33,5 | 74,6 | — |
| 90 | 47 | 100 | 46 | 99 | 100 |

Kochsalz (10proz.). Werte zu Fig. 6.

| Einfallswinkel | $r_s$ gem. Skalenteile | $r_s$ gem. in Proz. | $r_p$ gem. Skalenteile | $r_p$ gem. in Proz. | $R$ gem. in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 19,5 | 59,5 | 19,5 | 59,5 | 59,5 |
| 10 | 19,8 | 60 | 19,2 | 58,5 | 59,3 |
| 20 | 20,3 | 61,3 | 18,8 | 57,4 | 59,3 |
| 30 | 21,4 | 64,9 | 18,1 | 54,9 | 59,9 |
| 40 | 21,8 | 65,8 | 17 | 51,8 | 58,8 |
| 50 | 23,8 | 72 | 14,5 | 44 | 58 |
| 60 | 25,5 | 75,8 | 11,8 | 36 | 55,9 |
| 70 | 28 | 85,2 | 7 | 21,2 | 53,2 |
| 80 | 30,4 | 91,5 | 1,5 | 4 | 47,8 |
| 82 | 30,7 | 93,1 | 0,2 | 0,5 | 46,8 |
| 83 | — | — | 1,2 | 3 | — |
| 85 | 31,5 | 95 | 2,2 | 6,5 | 50,8 |
| 87 | 32,2 | 97,3 | 8 | 23 | 60,2 |
| 89 | 32,6 | 99 | 19,5 | 60 | 80 |
| 90 | 33,5 | 100 | 33,0 | 100 | 100 |

als 3,732 typische Minimum von $R$ auf, und zwar wie bei Wasser für einen Einfallswinkel von 83°.

Sodann wurde die Konzentration der Lösung bis 10 Proz. vergrößert. Es ergaben sich die Kurven Fig. 6. Man erkennt hier eine Verschiebung von $\alpha_{min}$ (82°) nach 0° zu und eine deutliche Abnahme der reflektierten Intensität bei $\alpha = 0°$ und den anderen Winkeln im Vergleich mit der Wasserkurve.

Die Abnahme bei $\alpha = 0°$ und $\alpha_{min}$ wird noch deutlicher und größer bei einer 30proz. Salzlösung (Fig. und Tabelle 7). Zum besseren Vergleich sind die Werte für Wasser gemäß der Fig. 4 durch die eingezeichneten Kreise noch einmal mit angegeben.

Kochsalz (30proz.). Werte zu Fig. 7.

| Einfalls-winkel | $r_s$ gem. Skalenteile | $r_s$ gem. in Proz. | $r_p$ gem. Skalenteile | $r_p$ gem. in Proz. | $R$ gem. in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 17 | 58,8 | 17 | 58,8 | 58,8 |
| 10 | 17,2 | 59,5 | 16,8 | 58 | 58,8 |
| 20 | 17,6 | 60,5 | 16,4 | 56,7 | 58,6 |
| 30 | 18,2 | 62,8 | 15,8 | 54,8 | 58,8 |
| 40 | 19 | 66 | 14,3 | 49,4 | 57,7 |
| 50 | 20,5 | 71 | 12,4 | 43 | 57 |
| 60 | 22 | 76 | 9,8 | 33,7 | 54,9 |
| 70 | 23,9 | 83 | 4,6 | 15,8 | 49,4 |
| 80 | 25,5 | 88 | 0,2 | 0,1 | 44,1 |
| 82 | 25,8 | 89 | 0,5 | 0,3 | 44,7 |
| 83 | — | — | 1 | 3,1 | 46,1 |
| 85 | 27,5 | 95 | 2,9 | 10,5 | 52,8 |
| 87 | 28,2 | 97 | 20,8 | 69,3 | 83,2 |
| 90 | 29 | 100 | 28,5 | 100 | 100 |

Asphaltmasse. Werte zu Fig. 9.

| Einfalls-winkel | $r_s$ gem. Skalenteile | $r_s$ gem. in Proz. | $r_p$ gem. Skalenteile | $r_p$ gem. in Proz. | $R$ gem. in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 3,6 | 6 | 3,5 | 5,8 | 5,9 |
| 10 | 3,7 | 6,2 | 3,4 | 5,6 | 5,9 |
| 20 | 4,2 | 6,7 | 3,1 | 5 | 5,9 |
| 30 | 4,7 | 7,8 | 2,5 | 4,2 | 6 |
| 40 | 7,8 | 13 | 1,5 | 2,5 | 7,7 |
| 50 | 9 | 15 | 0,9 | 1,5 | 8,25 |
| 60 | 13 | 22 | 0 | 0 | 11 |
| 70 | 21,4 | 35,5 | 2 | 3,4 | 19,4 |
| 80 | 35,0 | 58,2 | 16 | 21,6 | 39,9 |
| 83 | 42,2 | 70,1 | 21,5 | 36 | 53,1 |
| 85 | 46 | 76,5 | 31,3 | 52 | 64,2 |
| 87 | 51 | 84 | 48,8 | 81,2 | 82,6 |
| 90 | 61,5 | 100 | 59,5 | 100 | 100 |

Nach diesen Kurven wurden die Brechungsexponenten $n$ der Lösungen sowohl aus der Stelle $\alpha = 0^0$ als auch aus $\alpha_{min}$ berechnet. Es ergibt sich bei der 10proz. Lösung ein Brechungsindex von ungefähr 7,8 und bei der 30proz. Lösung ein $n$-Wert von 7,65.

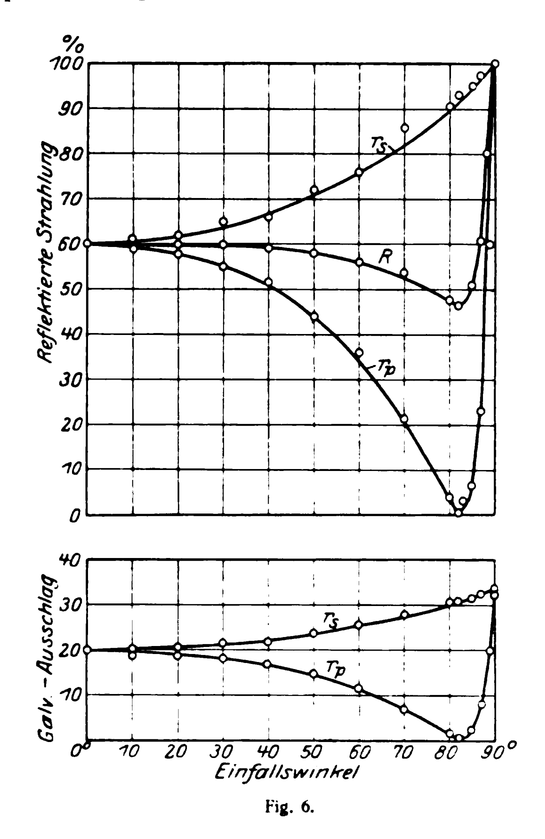



Fig. 6.

Man kann also auf diesem Wege angenähert die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = n^2$ bestimmen. Bei der 10proz. Lösung wäre $\varepsilon = 61$ und bei der 30proz. $\varepsilon = 59$.

Diese Werte scheinen die Angaben Zahns, daß die Dielektrizitätskonstante einer konzentrierten Lösung merklich geändert ist, im Vergleich mit der des Lösungsmittels, zu bestätigen.

Die gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte ist an sich schon ein Beweis für das fehlerlose Arbeiten und die genaue Justierung der Apparatur. Um aber einen direkten Beweis dafür zu haben, daß die Meßanordnung frei von allen Fehlerquellen war,

ging ich noch zu zwei Vergleichsmessungen über. Vorgenommen wurden diese an Metallen ($n$ sehr groß $\rightarrow \infty$) und an einer Masse, deren Brechungsindex kleiner als der kritische 3,732 gewählt wurde.

An Stelle der Wasseroberfläche trat jetzt eine Weißblechplatte, die in gleicher Höhe völlig horizontal angebracht war. In Fig. 8 sind die

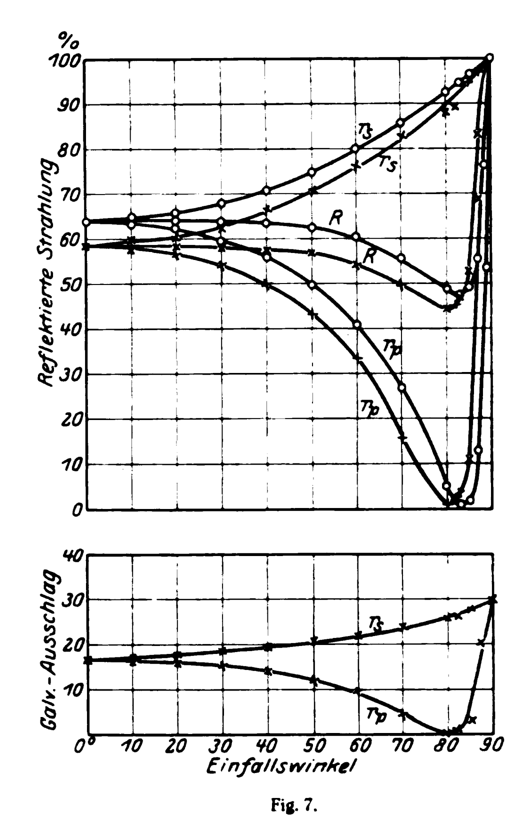



Fig. 7.

gemessenen Werte aufgezeichnet. Es ergaben sich, wie nach der Theorie zu erwarten war, zwei Gerade, d. h. völlige Unabhängigkeit der reflektierten Strahlung vom Einfallswinkel.

Der letzte untersuchte Stoff war Faßasphalt; es war kein völlig reiner Asphalt, sondern er enthielt noch Beimischungen von Teer und ähnlichen Substanzen. Mit einiger Mühe gelang es, eine Platte (110 . 110 . 13 cm³) eben herzustellen. Bei den Messungen befand sie sich wie die Metallplatte in Höhe des früheren Wasserspiegels in dem Holzbehälter.

Die bei den Messungen gefundenen Werte finden sich in Fig. 9. Es fällt, wie man sieht, das Minimum von $R$ oberhalb 0° weg. Daher gibt es eine von 0° bis 90° Einfallswinkel ansteigende Reflexion. Der Brechungsexponent muß also unter dem kritischen Werte 3,732 liegen. Errechnet man $n$ aus irgend einem gemessenen Werte, z. B. bei $\alpha = 0^0$, so erhält man $n = 1{,}7$.

Um dieses Ergebnis zu prüfen, wurde eine 1,5 mm dicke parallel gepreßte Platte hergestellt. Mittels dieser ließ sich die Dielektrizitätskonstante der Substanz bestimmen, und zwar durch das Verhältnis der Kapazitäten eines Kondensators, die man einmal mit und einmal ohne Asphaltplatte zwischen den Kondensatorplatten erhielt. Der Mittelwert aus mehreren solchen Messungen ergab sich für $\varepsilon$ zu 2,87, für $n$ infolgedessen zu 1,66.

Aus diesen beiden ergänzenden Vergleichsmessungen dürfte die hinreichende Fehlerfreiheit der Apparatur erwiesen sein.

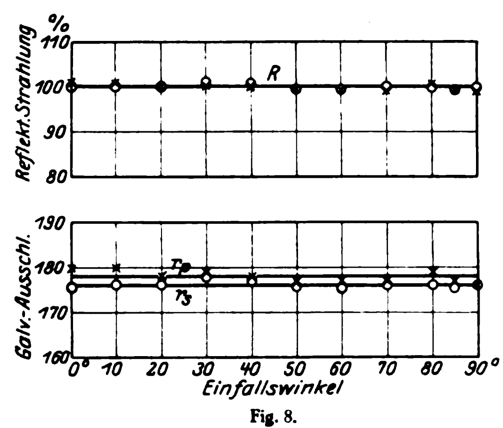



Fig. 8.

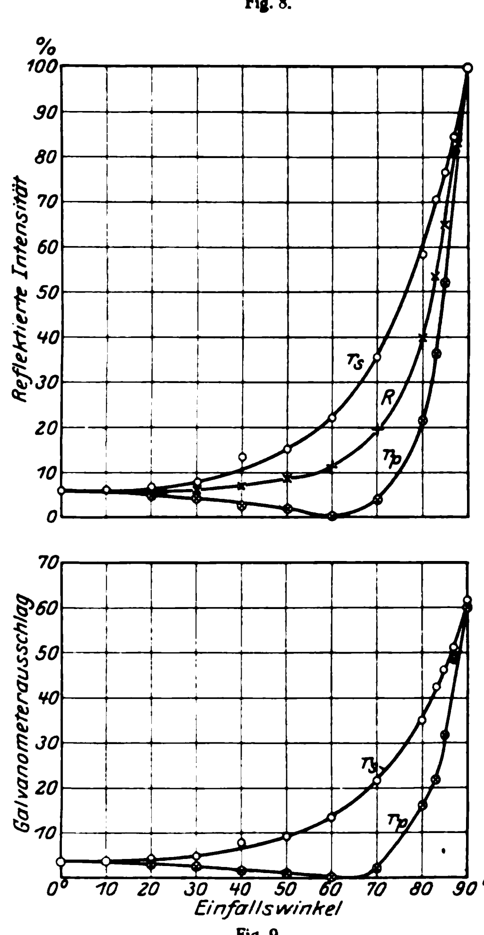



Fig. 9.

## Zusammenfassung.

Der übliche Verlauf der Reflexion ist der, daß sie von

$0^0$ bis $90^0$ Einfallswinkel ansteigt. Nach der Theorie gilt dies jedoch nur für Stoffe mit einem Brechungsexponenten $n$ kleiner als 3,732.

Liegt der Wert für $n$ über diesem kritischen, so tritt ein ausgeprägtes Minimum bei einem anderen von $n$ abhängigen Einfallswinkel auf.

Die Messungen mit elektrischen Wellen an Wasser und wässerigen Salzlösungen bestätigen dieses Ergebnis der Theorie vollkommen.

Die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab mir Herr Dr. L. Bergmann, dem ich hierfür und für sein stets hilfsbereites Interesse meinen aufrichtigen Dank sage.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität. im April 1926.

# Zur Theorie der Elementarmagnete. I.

Von **Joseph Würschmidt** in Tucumán (Argentinien).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 10. März 1926.)

Die Ewing-Hondasche Theorie der Elementarmagnete wird für den Fall linearer, quadratischer, kubischer und raumzentriert kubischer Anordnung durchgerechnet. Als wesentlich ergibt sich die Wirkung des äußersten Feldes auf die Randmagnete eines Komplexes. Die Form der Magnetisierungskurve wird diskutiert und näherungsweise berechnet. Sie ist den experimentellen Kurven ähnlicher als die Hondasche Kurve. Ihre sehr kleine Anfangssuszeptibilität und sehr große Koerzitivkraft scheint einen Grenzfall darzustellen, der bei Berücksichtigung allein des Molekularfeldes und bei Vernachlässigung des Strukturfeldes auftritt.

§ 1. Die Theorie von Ewing und Honda. Zur Erklärung des Magnetismus der ferromagnetischen Körper schlug bekanntlich Ewing eine Theorie vor, nach der die Molekularmagnete sich vollkommen frei um ihre Mittelpunkte drehen können, und die einzigen wirkenden Zwangskräfte von den durch die benachbarten Magnete hervorgerufenen Feldern erzeugt sind. Aus der mathematischen Betrachtung des einfachen Falles einer durch ein äußeres Feld beeinflußten Gruppe von zwei Magneten erhielt er eine Kurve, in der sich die drei Stadien der Magnetisierung deutlich hervorheben, und durch das experimentelle Studium eines Modells von 130 kleinen Stabmagneten konnte er Magnetisierungs- und Hysteresekurven erzielen, die den für ferromagnetische Körper beobachteten Kurven mit erstaunlicher Genauigkeit nahekommen. Durch eine statistische Methode, die für die folgenden Arbeiten von Langevin, Weiss, Honda u. a. die Grundlage wurde, zeigte er, daß die prozentuale Remenenz 0,8927 sein muß [1]).

Honda und Okûbo [2]) betrachten, anschließend an die Gedankengänge von Ewing, ein Ewingsches Modell von neun komplanaren Magneten, die sich an den Ecken eines kubischen Raumgitters befinden (Fig. 1); sie beschränken sich auf die Betrachtung dieses zweidimensionalen Falles. Der Koordinatenanfangspunkt sei im Mittelpunkte des Magnets $PR$, das äußere Feld $H$ wirke in der Richtung $\alpha$ bezüglich der $Y$-Achse. $2a$ sei die Seite des Raumgitters, $2l$ die Länge des Elementarmagnets, $m$ seine Polstärke, ferner sei $k = \frac{a}{l}$ und $\vartheta$ der Winkel,

[1]) E. M. Terry, Theorien des Ferromagnetismus, in Theorien des Magnetismus, S. 134 ff., übersetzt von J. Würschmidt, Die Wissenschaft **74**, 1925.

[2]) Honda und Okûbo, Sc. Rep. Tohoku Univ. **5**, 153, 1916, Nr. 3.

um den sich die Elektromagnete unter dem Einfluß von $H$ gedreht haben.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage von $PR$ setzt man das durch das äußere Feld hervorgerufene Drehmoment demjenigen gleich, das durch die 16 übrigen Pole der Gruppe entsteht. Da die Magnete des kubischen (quadratischen) Gitters im Gleichgewicht sind, wenn sie Pol gegen Pol stehen, d. h. also entweder für $\vartheta = 0^0, 90^0, 180^0, 270^0$ (stabil), oder für $\vartheta = 45^0, 135^0, 225^0, 315^0$ (labil), so ist dieses Drehmoment augenscheinlich eine Funktion von $4\vartheta$, und, wie die Rechnung zeigt, kann man die Gleichgewichtsbedingung schreiben:

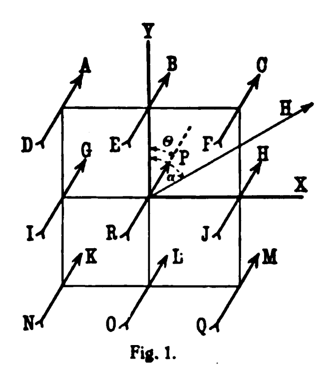


Fig. 1.

$$H \sin(\alpha - \vartheta) = A \sin 4\vartheta, \tag{1}$$

wobei $A = \frac{m}{r^2}\,\varphi(k)$ eine von der Stärke der Elementarmagnete und ihrer besonderen Anordnung in der Gruppe abhängige Größe ist.

Die Magnetisierungsintensität $J$ in der Feldrichtung ist

$$J = 2\,m\,r\,n \cos(\alpha - \vartheta) = J_0 \cos(\alpha - \vartheta), \tag{2}$$

wobei $n$ die Zahl der Elementarmagnete und $J_0$ der Sättigungswert der Magnetisierungsintensität ist.

Führt man noch $\frac{J}{J_0} = i$ und $\frac{H}{A} = h$ ein, so lauten die beiden Gleichungen, die die Magnetisierung eines einfachen Komplexes darstellen:

$$i = \cos(\alpha - \vartheta), \tag{3}$$

$$h \sin(\alpha - \vartheta) = \sin 4\vartheta. \tag{4}$$

Die Diskussion dieser beiden Gleichungen, insbesondere die indirekte Lösung der Gleichung (4), die in $\sin\vartheta$ oder $\cos\vartheta$ vom achten Grade ist, liefert dann Honda die Fälle des Umklappens der Elementarmagnete, die für die Erscheinungen der Hysterese verantwortlich sind, ferner u. a. durch Summierung (Integration) über alle Elementarkomplexe verschiedenster Richtung den anfänglichen Verlauf der jungfräulichen Kurve, der durch

$$i = 0{,}125\,h + 0{,}001\,95\,h^3 + 0{,}000\,07\,h^5 + \cdots \tag{5}$$

gegeben ist, ferner als Wert des reduzierten remanenten Magnetismus

$$r = \frac{R}{J_0} = \frac{4}{\pi\sqrt{2}} = 0{,}8927, \tag{6}$$

sowie die in Fig. 2 wiedergegebene Kurve, „die in bemerkenswertem Grade die Eigentümlichkeit der experimentell bestimmten Magnetisierungskurve eines ferromagnetischen Körpers besitzt“ [1]).

Doch weist Terry gleichzeitig darauf hin, daß man in der Praxis niemals den hohen Wert der relativen Remenenz von 89 Proz. findet, daß vielmehr der Wert von 60 Proz. nur selten überschritten wird.

Nach den vorliegenden Ausführungen gründet sich somit die Hondasche Theorie darauf, daß das von einem Elementarkomplex auf den Zentralmagnet ausgeübte Drehmoment proportional $4\vartheta$ ist; andererseits

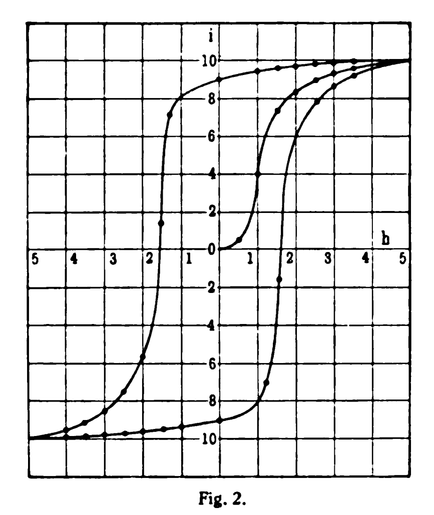



Fig. 2.

Fig. 3.

ergibt die Betrachtung des allereinfachsten Falles, nämlich des aus nur zwei Magneten bestehenden Komplexes, die Proportionalität des Drehmomentes mit $2\vartheta$, und eine probeweise Berechnung für einen nur aus solchen einfachsten Komplexen bestehenden ferromagnetischen Körper ergab eine wesentlich kleinere, mit den wahren Werten viel besser übereinstimmende relative Remenenz von 0,636.

Aus diesem Grunde erschien es angezeigt, den von Honda angezogenen Fall genauer zu betrachten und auch auf die dritte Dimension auszudehnen.

§ 2. Kraft und Drehmoment eines Elementarmagnetes auf einen zweiten. Im Koordinatenanfangspunkt befinde sich ein Elektromagnet der Polstärke $\mu$ und der Länge $2l$, der mit den Koordinatenachsen die Winkel $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ bildet, im Abstand $\mathfrak{R}$ von ihm (Projektionen

[1]) E. M. Terry, a. a. O. S. 174.

von $\mathfrak{R}$ auf die Achsen $\mathfrak{R}_x$, $\mathfrak{R}_y$, $\mathfrak{R}_z$) sei ein zweiter Elementarmagnet gleichen Momentes ($\mathfrak{M} = 2l\mu$) und gleicher Richtung (Fig. 3). Da $P_1 P_2 = P_1' P_2' = \mathfrak{R}$, so heben sich die abstoßenden Kräfte zwischen $P_1$ und $P_2$ bzw. $P_1'$ und $P_2'$ auf; es wirken nur die anziehenden Kräfte zwischen $P_1$ und $P_2'$ bzw. $P_2$ und $P_1'$.

Die Abstände $P_1 P_2'$ bzw. $P_2 P_1'$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned} P_1 P_2'^2 &= (\mathfrak{R}_x - 2l\cos\alpha)^2 + (\mathfrak{R}_y - 2l\cos\beta)^2 + (\mathfrak{R}_z - 2l\cos\gamma)^2 \\ &= R^2 - 4Rl\cos\varphi + 4l^2, \\ P_2 P_1' &= R^2 + 4Rl\cos\varphi + 4l^2, \end{aligned}$$

wenn man

$$\frac{\mathfrak{R}_x}{R}\cos\alpha + \frac{\mathfrak{R}_y}{R}\cos\beta + \frac{\mathfrak{R}_z}{R}\cos\gamma = \cos\varphi$$

setzt. Die in $P_1$ angreifende Kraft ist somit

$$F_1 = \frac{\mu^2}{R^2 - 4Rl\cos\varphi + 4l^2},$$

die in $P_2$ angreifende Kraft, die den Magnet im entgegengesetzten Sinne zu drehen sucht,

$$F_2 = \frac{\mu^2}{R^2 + 4Rl\cos\varphi + 4l^2}.$$

Zerlegt man die Kräfte in ihre Komponenten und addiert sie unter Berücksichtigung des Vorzeichens, so greift in $P_1$ die Kraft an mit den Komponenten:

$$F_x = \mu^2\left[\frac{\mathfrak{R}_x - 2l\cos\alpha}{(R^2 - 4Rl\cos\varphi + 4l^2)^{3/2}} - \frac{\mathfrak{R}_x + 2l\cos\alpha}{(R^2 + 4Rl\cos\alpha + 4l^2)^{3/2}}\right]$$

$F_y$, $F_z$ entsprechend, indem $\alpha$ durch $\beta$ bzw. $\gamma$ ersetzt wird.

Die näherungsweise Berechnung von $F_x$ ergibt

$$\begin{aligned} F_x = \frac{4l\mu^2}{R^3}\Big[&\frac{3\mathfrak{R}_x}{R}\cos\varphi\left(1 - \frac{10l^2}{R^2} + \frac{70}{3}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right) \\ &- \cos\alpha\left(1 - \frac{6l^2}{R^2} - 30\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right)\Big], \\ F_y = \frac{4l\mu^2}{R^3}\Big[&\frac{3\mathfrak{R}_x}{R}\cos\varphi\left(1 - \frac{10l^2}{R^2} + \frac{70}{2}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right) \\ &- \cos\beta\left(1 - \frac{6l^2}{R^2} - \frac{30l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right)\Big], \\ F_z = \frac{4l\mu^2}{R^3}\Big[&\frac{3\mathfrak{R}_z}{R}\cos\varphi\left(1 - \frac{10l^2}{R^2} + \frac{70}{3}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right) \\ &- \cos\gamma\left(1 - \frac{6l^2}{R^2} - \frac{30l^2}{R^3}\cos^2\varphi\right)\Big]. \end{aligned}$$

Das Drehmoment dieser am Arm $l$ angreifenden Kraft hat die Komponenten

$$\left.\begin{aligned}
\vartheta_x &= F_y l \cos\gamma - F_z l \cos\beta \\
&= \frac{3M^2}{R^3}\left[\left(1 - \frac{10 l^2}{R^2} + \frac{70}{3}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right)\cos\varphi \frac{1}{R}(\mathfrak{R}_y \cos\gamma - \mathfrak{R}_z \cos\beta)\right], \\
\vartheta_y &= F_z l \cos\alpha - F_x l \cos\gamma \\
&= \frac{3M^2}{R^3}\left[\left(1 - \frac{10 l^2}{R^2} + \frac{70}{3}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right)\cos\varphi \frac{1}{R}(\mathfrak{R}_z \cos\alpha - \mathfrak{R}_x \cos\gamma)\right], \\
\vartheta_z &= F_x l \cos\beta - F_y l \cos\alpha \\
&= \frac{3M^2}{R^3}\left[\left(1 - \frac{10 l^2}{R^2} + \frac{70}{3}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right)\cos\varphi \frac{1}{R}(\mathfrak{R}_x \cos\beta - \mathfrak{R}_y \cos\alpha)\right].
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Wendet man dieses Ergebnis auf den einfachst möglichen Fall an, nämlich daß der Komplex nur aus zwei auf der $X$-Achse gelegenen Magneten besteht, so ergibt sich, wenn man die Ebene des Winkels $\alpha$ als $XY$-Ebene nimmt,

$$\mathfrak{R}_x = \mathfrak{R},\quad \beta = 90^0 - \alpha,\quad \vartheta_x = 0,$$
$$\mathfrak{R}_y = 0,\quad \gamma = 90^0,\quad \vartheta_y = 0,$$
$$\mathfrak{R}_z = 0,\quad \varphi = \alpha,\quad \vartheta_z = \frac{3M^2}{R^3}\sin\alpha\cos\alpha\left[1 - \frac{10 l^2}{R^2} + \frac{70}{3}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\alpha\right],$$

oder in diesem Falle ist das vom zweiten auf den ersten Magnet ausgeübte, in der $XY$-Ebene liegende Drehmoment in erster Annäherung

$$\vartheta_z = \frac{3M^2}{2R^3}\sin 2\alpha, \quad (8)$$

somit proportional dem $\sin 2\alpha$, wenn wir voraussetzen, daß $l$ klein gegen $R$ ist.

§ 3. Anwendung auf den Fall von neun komplanaren Magneten (Honda). Die Anwendung der Gleichungen (7) auf diesen Fall gestaltet sich nach folgendem Schema, falls wir die Gitterkonstante, d. h. den kleinsten Abstand zweier Magnete gleich $a$ setzen: ($\mathfrak{R}_z = 0$).

Die Summe dieser Drehmomente ergibt

$$\Sigma\vartheta_z = \frac{35 M^2}{a^3}\frac{l^2}{a^2}\left(1 - \frac{2}{\sqrt{2^3}}\right)\sin 4\alpha, \quad (9)$$

d. h. im Falle der neun komplanaren Magnete Hondas ist das Drehmoment, das die acht benachbarten Magnete auf den zentralen ausüben, tatsächlich proportional dem $\sin 4\alpha$, im übrigen aber im Verhältnis zu dem oben bestimmten Moment des aus zwei Magneten bestehenden Komplexes sehr klein, da es proportional zu $\frac{l^2}{a^2}$ ist, also für $l \leqslant a$ verschwindet.

| Nr. | Magnet | $\mathfrak{R}_x$ | $\mathfrak{R}_y$ | $\mathfrak{R}^2$ | $\cos\varphi$ | $\vartheta_z$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $JH$ | $a$ | 0 | $a^2$ | $\cos\alpha$ | $\frac{3M^2}{a^3}\left(1-\frac{10l^2}{a^2}+\frac{70}{3}\frac{l^2}{a^2}\cos^2\alpha\right)\sin\alpha\cos\alpha$ |
| 2 | $IG$ | $-a$ | 0 | $a^2$ | $-\cos\alpha$ | $\frac{3M^2}{a^3}\left(1-\frac{10l^2}{a^2}+\frac{70}{3}\frac{l^2}{a^2}\cos^2\alpha\right)\sin\alpha\cos\alpha$ |
| 3 | $EB$ | 0 | $a$ | $a^2$ | $\sin\alpha$ | $-\frac{3M^2}{a^3}\left(1-\frac{10l^2}{a^2}+\frac{70}{3}\frac{l^2}{a^2}\sin^2\alpha\right)\sin\alpha\cos\alpha$ |
| 4 | $OL$ | 0 | $-a$ | $a^2$ | $-\sin\alpha$ | $-\frac{3M^2}{a^3}\left(1-\frac{10l^2}{a^2}+\frac{70}{3}\frac{l^2}{a^2}\sin^2\alpha\right)\sin\alpha\cos\alpha$ |
| 5 | $FC$ | $a$ | $a$ | $2a^2$ | $\cos\alpha+\sin\alpha$ | $\frac{3M^3}{\sqrt{2}^3a^3}\left(1-\frac{5l^2}{a^2}+\frac{35}{3}\frac{l^2}{a^2}(\cos\alpha+\sin\alpha)^2\right)(\sin^2\alpha-\cos^2\alpha)$ |
| 6 | $QM$ | $a$ | $-a$ | $2a^2$ | $\cos\alpha-\sin\alpha$ | $\frac{3M^2}{\sqrt{2}^3a^3}\left(1-\frac{5l^2}{a^2}+\frac{35}{3}\frac{l^2}{a^2}(\cos\alpha-\sin\alpha)^2\right)(\cos^2\alpha-\sin^2\alpha)$ |
| 7 | $DA$ | $-a$ | $a$ | $2a^2$ | $-\cos\alpha+\sin\alpha$ | $\frac{3M^2}{\sqrt{2}^3a^3}\left(1-\frac{5l^2}{a^2}+\frac{35}{3}\frac{l^2}{a^2}(\cos\alpha-\sin\alpha)^2\right)(\cos^2\alpha-\sin^2\alpha)$ |
| 8 | $NK$ | $-a$ | $-a$ | $2a^2$ | $-\cos\alpha-\sin\alpha$ | $\frac{3M^2}{\sqrt{2}^3a^3}\left(1-\frac{5l^2}{a^2}+\frac{35}{3}\frac{l^2}{a^2}(\cos\alpha+\sin\alpha^2)\right)(\sin^2\alpha-\cos^2\alpha)$ |

Eine Erweiterung der Rechnung auf mehr als neun komplanare Magnete würde für den Zentralmagnet ein entsprechendes Ergebnis liefern; der Zahlenfaktor wäre größer.

Anders verhält es sich aber, wenn man die Wirkung der umgebenden Magnete auf einen Randmagnet betrachtet. In Fig. 1 mögen die Magnete $KN$, $OL$ und $QM$ fehlen; dann liegt $PR$ auf der Begrenzungslinie $Y = 0$ und wir haben nur die Wirkung der übrigen fünf Magnete zu berechnen. Das Gesamtdrehmoment dieser fünf Magnete berechnet sich zu

$$\Sigma\vartheta_x = \frac{3M^2}{2a^3}\left(1+\frac{5}{3}\frac{l^2}{a^2}\right)\sin 2\alpha + \frac{35M^2}{a^3}\frac{l^2}{a^2}\left(\frac{3}{4}-\frac{1}{\sqrt{2}^3}\right)\sin 4\alpha; \tag{10}$$

es besteht also aus zwei Teilen; einem, der proportional dem $\sin 2\alpha$ und annähernd ebenso groß ist, wie bei dem aus zwei Magneten bestehenden Komplex, und einem, der proportional dem $\sin 4\alpha$ und proportional mit $\frac{l^2}{a^2}$, also im Verhältnis zu ersterem sehr klein ist.

Unter dem Einfluß dieses Drehmomentes wird sich der Magnet $RP$ in die Richtung der $X$-Achse einstellen; die Folge wird sein, daß auch alle übrigen Magnete sich in diese Richtung einstellen.

Da somit das auf einen Randmagnet wirkende Drehmoment bedeutend größer ist als das auf einen zentralen wirkende, so wird die

Orientierung eines Komplexes wesentlich durch die Randmagnete und die auf diese von den übrigen ausgeübten Drehmomente bestimmt sein.

Um die Verhältnisse für einen aus einer großen Anzahl von Einzelmagneten bestehenden Komplex klarzulegen, betrachten wir nacheinander systematisch das lineare, das Flächen- und das räumliche Problem unter der Voraussetzung, daß $l$ klein gegen $R$ ist.

§ 4. Das lineare Gitter. Berechnet man in analoger Weise wie oben das Feld $\mathfrak{K}$ eines Elementarmagnetes $M = 2\mu l$, der vom Anfangspunkt 0 den Abstand $\mathfrak{R}$ ($\mathfrak{R}_x$, $\mathfrak{R}_y$, $\mathfrak{R}_z$) besitzt und mit den Achsen die Winkel $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ bildet, im Anfangspunkt unter der Voraussetzung $l \ll R$, so ergibt sich [1])

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{K}_x &= \frac{M}{R^3}\left[\frac{3\,\mathfrak{R}_x}{R^2}(\mathfrak{R}_x\cos\alpha + \mathfrak{R}_y\cos\beta + \mathfrak{R}_z\cos\gamma) - \cos\alpha\right],\\
\mathfrak{K}_y &= \frac{M}{R^3}\left[\frac{3\,\mathfrak{R}_y}{R^2}(\mathfrak{R}_x\cos\alpha + \mathfrak{R}_y\cos\beta + \mathfrak{R}_z\cos\gamma) - \cos\beta\right],\\
\mathfrak{K}_z &= \frac{M}{R^3}\left[\frac{3\,\mathfrak{R}_z}{R^2}(\mathfrak{R}_x\cos\alpha + \mathfrak{R}_y\cos\beta + \mathfrak{R}_z\cos\gamma) - \cos\gamma\right]
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

oder, in Vektorenschreibweise,

$$\mathfrak{K} = \frac{3}{R^5}\,\mathfrak{R}\,(\mathfrak{M}\,.\,\mathfrak{R}) - \frac{1}{R^3}\,\mathfrak{M}. \quad (11\,\mathrm{a})$$

[1]) Man kann auch zunächst, ohne von $l \ll R$ Gebrauch zu machen, das Feld in 0 berechnen und findet:

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{R^3}\left[\frac{3\,\mathfrak{R}_x}{R}\cos\varphi\left(1 - \frac{5}{2}\frac{l^2}{R^2} + \frac{35}{6}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right)\right.$$
$$\left. - \cos\alpha\left(1 - \frac{3}{2}\frac{l^2}{R^3} + \frac{15}{2}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\varphi\right)\right] \text{ usf.,}$$

für $\beta = 90^0 - \alpha$, $\gamma = 90^0$ und $\mathfrak{R}_x = \mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}_y = \mathfrak{R}_z = 0$ ($I$) bzw. und $\mathfrak{R}_x = 0$, $\mathfrak{R}_y = \mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}_z = 0$ ($II$) ergeben sich beziehungsweise:

$$(\mathfrak{K}_x)_I = \frac{2\,M\cos\alpha}{R^3}\left(1 - 3\,\frac{l^2}{R^2} + 5\,\frac{l^2}{R^2}\cos^2\alpha\right),$$

$$(\mathfrak{K}_y)_I = \frac{-M\sin\alpha}{R^3}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{l^2}{R^2} + \frac{15}{2}\frac{l^2}{R^2}\cos^2\alpha\right),$$

$$(\mathfrak{K}_x)_{II} = \frac{-M\cos\alpha}{R^3}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{l^2}{R^2} + \frac{15}{2}\frac{l^2}{R^2}\sin^2\alpha\right),$$

$$(\mathfrak{K}_y)_{II} = \frac{2\,M\sin\alpha}{R^3}\left(1 - 3\,\frac{l^2}{R^2} + 5\,\frac{l^2}{R^2}\sin^2\alpha\right),$$

oder für $\alpha = 0$

$$(\mathfrak{K}_x)_I = \frac{2\,M}{R^3}\left(1 + 2\,\frac{l^2}{R^3}\right), \qquad (\mathfrak{K}_x)_{II} = -\frac{M}{R^3}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{l^2}{R^2}\right),$$

$$(\mathfrak{K}_y)_I = 0, \qquad (\mathfrak{K}_y)_{II} = 0.$$

Dies sind aber die bekannten Formeln der beiden Gaußschen Hauptlagen.

Das Drehmoment auf einen in 0 befindlichen Elektromagnet $\mathfrak{M}$ ($\alpha$, $\beta$, $\gamma$) ist dann

$$\left.\begin{aligned}
\vartheta_x &= \frac{3\,M^2}{R^5}\,(\mathfrak{R}_x\cos\alpha + \mathfrak{R}_y\cos\beta + \mathfrak{R}_z\cos\gamma)\,(\mathfrak{R}_y\cos\gamma - \mathfrak{R}_z\cos\beta),\\
\vartheta_y &= \frac{3\,M^2}{R^5}\,(\mathfrak{R}_x\cos\alpha + \mathfrak{R}_y\cos\beta + \mathfrak{R}_z\cos\gamma)\,(\mathfrak{R}_z\cos\alpha - \mathfrak{R}_x\cos\gamma),\\
\vartheta_z &= \frac{3\,M^2}{R^5}\,(\mathfrak{R}_x\cos\alpha + \mathfrak{R}_y\cos\beta + \mathfrak{R}_z\cos\gamma)\,(\mathfrak{R}_x\cos\beta - \mathfrak{R}_y\cos\alpha)
\end{aligned}\right\}\quad(12)$$

oder

$$\vartheta = [\mathfrak{K}\,.\,\mathfrak{M}] = \frac{3}{\mathfrak{R}^5}\,[\mathfrak{R}\,.\,\mathfrak{M}]\,(\mathfrak{R}\,.\,\mathfrak{M}). \qquad (12\text{a})$$

Der nächste Abstand zweier Magnete sei $a$; wir setzen

$$\begin{aligned}
\mathfrak{R}_x &= \nu_x a, & \mathfrak{R} &= \nu a,\\
\mathfrak{R}_y &= \nu_y a, & \nu^2 &= \nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2,\\
\mathfrak{R}_z &= \nu_z a
\end{aligned}$$

und schreiben die Formeln für Kraft und Drehmoment folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{K}_x &= \frac{M}{r^3 a^3}\left[\frac{3\,\nu_x}{r^2}\,(\nu_x\cos\alpha + \nu_y\cos\beta + \nu_z\cos\gamma) - \cos\alpha\right],\\
\mathfrak{K}_y &= \frac{M}{r^3 a^3}\left[\frac{3\,\nu_y}{r^2}\,(\nu_x\cos\alpha + \nu_y\cos\beta + \nu_z\cos\gamma) - \cos\beta\right],\\
\mathfrak{K}_z &= \frac{M}{r^3 a^3}\left[\frac{3\,\nu_z}{r^3}\,(\nu_x\cos\alpha + \nu_y\cos\beta + \nu_z\cos\gamma) - \cos\gamma\right].
\end{aligned}\right\}\quad(13)$$

$$\left.\begin{aligned}
\vartheta_x &= \frac{3\,M^2}{r^5 a^3}\,(\nu_x\cos\alpha + \nu_y\cos\beta + \nu_z\cos\gamma)\,(\nu_y\cos\gamma - \nu_z\cos\beta),\\
\vartheta_y &= \frac{3\,M^2}{r^5 a^3}\,(\nu_x\cos\alpha + \nu_y\cos\beta + \nu_z\cos\gamma)\,(\nu_z\cos\alpha - \nu_x\cos\gamma),\\
\vartheta_z &= \frac{3\,M^2}{r^5 a^3}\,(\nu_x\cos\alpha + \nu_y\cos\beta + \nu_z\cos\gamma)\,(\nu_x\cos\beta - \nu_y\cos\alpha).
\end{aligned}\right\}\quad(14)$$

Das lineare Problem (Magnete auf der $X$-Achse) ist gegeben durch $r_x = \pm 1, 2, 3 \ldots$, $r_y = r_z = 0$. Die Anwendung der Formeln (13) und (14) ergibt sofort

$$\Sigma\,\mathfrak{K}_x = 2\cdot\frac{2\,M\cos\alpha}{a^3}\,\Sigma\,\frac{1}{|\nu_x|^3},$$

wobei

$$\Sigma\,\frac{1}{|r_x|^3} = 1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \cdots,$$

oder wenn wir für diese Summe $f$ und für $\Sigma \mathfrak{K}_x = \overline{\mathfrak{K}}_x$ schreiben:

$$\overline{\mathfrak{K}}_x = 2 \cdot \frac{2M}{a^3} f \cos \alpha, \qquad \overline{\vartheta}_x = 0,$$

$$\overline{\mathfrak{K}}_y = -2 \cdot \frac{M}{a^3} f \cos \beta, \qquad \overline{\vartheta}_y = -2 \cdot \frac{3M^2}{a^3} f \cos \alpha \cos \gamma,$$

$$\overline{\mathfrak{K}}_z = -2 \cdot \frac{M}{a^3} f \cos \gamma, \qquad \overline{\vartheta}_z = +2 \cdot \frac{3M^2}{a^3} f \cos \alpha \cos \gamma.$$

Nimmt man die Ebene, in der die $X$-Achse und die Richtung der Magnete liegen, als $XY$-Ebene, so ist $\alpha = \alpha$, $\beta = 90^0 - \alpha$, $\gamma = 90^0$ oder

$$\overline{\mathfrak{K}}_x = 2 \cdot \frac{2M}{a^3} f \cos \alpha, \qquad \overline{\vartheta}_x = 0,$$

$$\overline{\mathfrak{K}}_y = -2 \frac{M}{a^3} f \sin \alpha, \qquad \overline{\vartheta}_y = 0,$$

$$\overline{\mathfrak{K}}_z = 0, \qquad \overline{\vartheta}_z = 2 \cdot \frac{3M^2}{a^3} f \sin \alpha \cos \alpha = \frac{3M^2}{a^3} f \sin 2\alpha.$$

Der Faktor $f$, der für zwei benachbarte Magnete (einen auf der positiven und einen auf der negativen $Y$-Achse im Abstand $a$) den Wert 1 hat, ist für 10 Magnete auf jeder Seite 1,1975, für 20 Magnete 1,2009, für 30 Magnete 1,2015, nimmt also mit weiter wachsender Magnetzahl nur noch wenig zu.

Gleichgewicht besteht, wenn $\alpha = 0^0$, $90^0$ usw., und zwar stabiles für $\alpha = 0^0$ und $180^0$, labiles für $\alpha = 90^0$ und $270^0$.

Ist die Ablenkung $\alpha$ durch ein in der Richtung $\vartheta$ gegen die $X$-Achse wirkendes Feld $\mathfrak{H}$ bewirkt ($\mathfrak{H}$ liegt in der $XY$-Ebene), so muß das durch $\mathfrak{H}$ erzeugte Drehmoment gleich $\overline{\vartheta}_z$ sein. Also ist

$$|\mathfrak{H}| \cdot |\mathfrak{M}| \cdot \sin(\vartheta - \alpha) = 2 \cdot \frac{3M^2}{a^3} f \cos \alpha \sin \alpha,$$

oder

$$H \sin(\vartheta - \alpha) = \frac{3M}{a^3} f \sin 2\alpha. \tag{15}$$

Die Magnetisierungskomponente in der Feldrichtung ist

$$J = M \cos(\vartheta - \alpha). \tag{16}$$

Setzen wir $\frac{H a^3}{3Mf} = h$ und $\frac{J}{M} = i$, so lauten die Magnetisierungs-

gleichungen des linearen Komplexes

$$h \sin(\vartheta - \alpha) = \sin 2\alpha, \qquad (17)$$

$$\cos(\vartheta - \alpha) = i, \qquad (18)$$

Die Diskussion dieser Gleichungen wird später erfolgen.

§ 5. **Das quadratische Gitter.** **1. Zentraler Magnet.** Ein zentraler Magnet ist zunächst von den acht Magneten Hondas umgeben (1. Quadrat); das zweite Quadrat enthält 16 Magnete mehr, das dritte Quadrat 24, das $n$-te Quadrat $8n$ Magnete mehr. In allen Fällen ist $\nu_z = 0$; für $\nu_x$ und $\nu_y$ sind folgende drei Fälle möglich

| | $\nu_x$ | $\nu_y$ | |
|---|---|---|---|
| 1. | $\lambda$ | 0 | (Koordinatensystem) |
| 2. | $\lambda$ | $\lambda$ | (Diagonalen) |
| 3. | $\lambda$ | $\mu$ | (schiefe Stellung) |

wobei $\lambda$ und $\mu$ die Werte der ganzen Zahlen durchlaufen.

Der 1. Fall schließt 4 Magnete, der 2. Fall gleichfalls 4 Magnete, der 3. Fall dagegen 8 Magnete in sich, wie aus folgendem Schema ersichtlich ist.

| | $\nu_x, \nu_y$ | | | | $\Sigma \nu_x^2$ | $\Sigma \nu_y^2$ | $\Sigma \nu_x \nu_y$ | $\nu^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Fall . . | $\lambda, 0$ | $-\lambda, 0$ | $0, \lambda$ | $0, -\lambda$ | $2\lambda^2$ | $2\lambda^2$ | 0 | $\lambda^2$ |
| 2. Fall . . | $\lambda, \lambda$ | $\lambda, -\lambda$ | $-\lambda, \lambda$ | $-\lambda, -\lambda$ | $4\lambda^2$ | $4\lambda^2$ | 0 | $2\lambda^2$ |
| 3. Fall . | $\lambda, \mu$ | $\lambda, -\mu$ | $-\lambda, \mu$ | $-\lambda, -\mu$ | $4(\lambda^2 + \mu^2)$ | $4(\lambda^2 + \mu^2)$ | 0 | $\lambda^2 + \mu^2$ |
| | $\mu, \lambda$ | $\mu, -\lambda$ | $-\mu, \lambda$ | $-\mu, -\lambda$ | | | | |

Die Anwendung der Formeln (13) und (14) liefert dann folgendes Ergebnis:

1. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\lambda^3 a^3} 2 \cos\alpha,$$

$$\mathfrak{K}_y = \frac{M}{\lambda^3 a^3} 2 \cos\beta,$$

$$\mathfrak{K}_z = -\frac{M}{\lambda^3 a^3} 4 \cos\gamma,$$

$$\vartheta_x = \frac{3M^2}{\lambda^3 a^3} 2 \cos\beta \cos\gamma,$$

$$\vartheta_y = -\frac{3M^2}{\lambda^3 a^3} 2 \cos\gamma \cos\alpha,$$

$$\vartheta_z = 0.$$

2. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\lambda^3 \sqrt{2^3}\, a^3} 2 \cos\alpha,$$

$$\mathfrak{K}_y = \frac{M}{\lambda^3 \sqrt{2^3}\, a^3} 2 \cos\beta,$$

$$\mathfrak{K}_z = -\frac{M}{\lambda^3 \sqrt{2^3}\, a^3} 4 \cos\gamma,$$

$$\vartheta_x = \frac{3M^2}{\lambda^3 \sqrt{2^3}\, a^3} 2 \cos\beta \cos\gamma,$$

$$\vartheta_y = -\frac{3M^2}{\lambda^3 \sqrt{2^3}\, a^3} 2 \cos\gamma \cos\alpha,$$

$$\vartheta_z = 0.$$

3. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\sqrt{(\lambda^2+\mu^2)^3}\, a^3}\, 4\cos\alpha,$$

$$\mathfrak{K}_y = \frac{M}{\sqrt{(\lambda^2+\mu^2)^3}\, a^3}\, 4\cos\beta,$$

$$\mathfrak{K}_z = -\frac{M}{\sqrt{(\lambda^2+\mu^2)^3}\, a^3}\, 8\cos\gamma,$$

$$\vartheta_x = \frac{3\,M^2}{\sqrt{(\lambda^2+\mu^2)^3}\, a^3}\, 4\cos\beta\cos\gamma,$$

$$\vartheta_y = -\frac{3\,M^2}{\sqrt{(\lambda^2+\mu^2)^3}\, a^3}\, 4\cos\gamma\cos\alpha,$$

$$\vartheta_z = 0.$$

Alle Kräfte haben somit die gleiche Richtung; die Richtung der Gesamtkraft ist gegeben durch

$$\overline{\mathfrak{K}}_x : \overline{\mathfrak{K}}_y : \overline{\mathfrak{K}}_z = \cos\alpha : \cos\beta : (-2\cos\gamma),$$

das Gesamtdrehmoment durch

$$\overline{\vartheta}_x : \overline{\vartheta}_y : \overline{\vartheta}_z = \cos\beta\cos\gamma : (-\cos\gamma\cos\alpha) : 0.$$

Liegen alle Magnete in der $XY$-Ebene, so ist $\beta = 90^0 - \alpha$, $\gamma = 90^0$; in diesem Fall ist

$$\left.\begin{aligned} \overline{\mathfrak{K}}_x : \overline{\mathfrak{K}}_y &= \cos\alpha : \sin\alpha, \\ \overline{\mathfrak{K}}_z &= 0, \\ \overline{\vartheta}_x = \overline{\vartheta}_y = \overline{\vartheta}_z &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (19)$$

d. h. die Gesamtkraft wirkt in der Richtung der Magnete, sie übt also auf den Zentralmagnet kein Drehmoment aus.

Der Zahlenkoeffizient der Gesamtkraft ist gleich:

$$\frac{2\,M}{a^3}\left[\sum\frac{1}{\lambda^3} + \sum\frac{1}{\sqrt{2^3}\,\lambda^3} + \sum\frac{2}{\sqrt{(\lambda^2+\mu^2)^3}}\right]$$

$$= \frac{2\,M}{a^3}\Bigg[\left(1+\frac{1}{\sqrt{2^3}}\right)\left(1+\frac{1}{2^3}+\frac{1}{3^3}+\frac{1}{4^3}+\cdots\right)$$

$$+ 2\left(\frac{1}{\sqrt{2^2+1^2}^{\,3}} + \frac{1}{\sqrt{3^2+1^2}^{\,3}} + \frac{1}{\sqrt{3^2+2^2}^{\,3}}\right.$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{4^2+1^2}^{\,3}} + \frac{1}{\sqrt{4^2+2^2}^{\,3}} + \frac{1}{\sqrt{4^2+3^2}^{\,3}}$$

$$\left. + \frac{1}{\sqrt{5^2+1^2}^{\,3}} + \cdots\right)\Bigg]$$

$$= \frac{2\,M}{a^3}\, f'.$$

2. Randmagnet. Betrachten wir einen Magnet, der in der Mitte einer Grenzlinie des quadratischen Gitters liegt, so scheiden, wenn wir ihn zum Koordinatenanfangspunkt machen, in den oben betrachteten drei Fällen alle Magnete mit negativen $\nu_y$ aus; obiges Schema reduziert sich also zu folgendem:

| | $\nu_x, \nu_y$ | | | | $\Sigma \nu_x^2$ | $\Sigma \nu_y^2$ | $\Sigma \nu_x \nu_y$ | $r^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. Fall . . | $\lambda, 0$ | $-\lambda, 0$ | $0, \lambda$ | — | $2\lambda^2$ | $\lambda^2$ | 0 | $\lambda^2$ |
| 2. Fall . . | $\lambda, \lambda$ | — | $-\lambda, \lambda$ | — | $2\lambda^2$ | $2\lambda^2$ | 0 | $2\lambda^2$ |
| 3. Fall . | $\lambda\, \mu$ | — | $-\lambda, \mu$ | — | $2(\lambda^2 + \mu^2)$ | $2(\lambda^2 + \mu^2)$ | 0 | $\lambda^2 + \mu^2$ |
| | $\mu\, \lambda$ | — | $-\mu, \lambda$ | — | | | | |

Gleichungen (13) und (14) liefern hiermit:

1. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\lambda^3 a^3} 3 \cos \alpha,$$

$$\mathfrak{K}_y = 0,$$

$$\mathfrak{K}_z = \frac{M}{\lambda^3 a^3} (-3 \cos \gamma),$$

$$\vartheta_x = \frac{3 M^2}{\lambda^3 a^3} \cos \beta \cos \gamma,$$

$$\vartheta_y = -\frac{3 M^2}{\lambda^3 a^3} 2 \cos \alpha \cos \gamma,$$

$$\vartheta_z = \frac{3 M^2}{\lambda^3 a^3} \cos \alpha \cos \beta.$$

2. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\sqrt{2^3}\, \lambda^3 a^3} \cos \alpha,$$

$$\mathfrak{K}_y = \frac{M}{\sqrt{2^3}\, \lambda^3 a^3} \cos \beta,$$

$$\mathfrak{K}_z = -\frac{M}{\sqrt{2^3}\, \lambda^3 a^3} 2 \cos \gamma,$$

$$\vartheta_x = \frac{3 M^2}{\sqrt{2^3}\, \lambda^3 a^3} \cos \beta \cos \gamma,$$

$$\vartheta_y = -\frac{3 M^2}{\sqrt{2^3}\, \lambda^3 a^3} \cos \gamma \cos \alpha,$$

$$\vartheta_z = 0.$$

3. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}^{\,3} a^3} 2 \cos \alpha,$$

$$\mathfrak{K}_y = \frac{M}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}^{\,3} a^3} 2 \cos \beta,$$

$$\mathfrak{K}_z = -\frac{M}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}^{\,3} a^3} 4 \cos \gamma,$$

$$\vartheta_x = \frac{3 M^2}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}^{\,3} a^3} 2 \cos \beta \cos \gamma,$$

$$\vartheta_y = -\frac{3 M^2}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}^{\,3} a^3} 2 \cos \gamma \cos \alpha,$$

$$\vartheta_z = 0.$$

Die Kräfte haben somit nur in den Fällen 2 und 3 gleiche Richtung. Ist aber der Winkel $\alpha$ in der $XY$-Ebene gelegen, d. h. ist $\beta = 90^0 - \alpha$, $\gamma = 90^0$, so ergibt sich:

1. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\lambda^3 a^3} 3 \cos\alpha,$$
$$\mathfrak{K}_y = 0,$$
$$\mathfrak{K}_z = 0,$$
$$\vartheta_x = \vartheta_y = 0,$$
$$\vartheta_z = \frac{3}{2} \frac{M^2}{\lambda^3 a^3} \sin 2\alpha.$$

2. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\sqrt{2}^3 \lambda^3 a^3} \cos\alpha,$$
$$\mathfrak{K}_y = \frac{M}{\sqrt{2}^3 \lambda^3 a^3} \sin\alpha,$$
$$\mathfrak{K}_z = 0,$$
$$\vartheta_x = \vartheta_y = 0,$$
$$\vartheta_z = 0. \tag{20}$$

3. Fall.

$$\mathfrak{K}_x = \frac{M}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}^3 a^3} 2 \cos\alpha,$$
$$\mathfrak{K}_y = \frac{M}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}^3 a^3} 2 \sin\alpha,$$
$$\mathfrak{K}_z = 0,$$
$$\vartheta_x = \vartheta_y = 0,$$
$$\vartheta_z = 0.$$

D. h. im 2. und 3. Fall fällt die wirksame Kraft in die Magnetrichtung, besitzt also kein Drehmoment; das gesamte resultierende Drehmoment wird durch die Elektromagnete des ersten Falles, also durch die auf den beiden Koordinatenachsen liegenden erzeugt und beträgt

$$\vartheta_z = \frac{3}{2} \frac{M^2}{a^3} \left(1 + \frac{1}{2^3} + \frac{1}{3^3} + \cdots\right) \sin 2\alpha = \frac{3}{2} \frac{M^2}{a^3} f \sin\alpha.$$

Die Randmagnete haben also das Bestreben, sich unter dem Einfluß dieses Drehmoments in ihr stabiles Gleichgewicht, d. h. parallel zur Randlinie oder $X$-Achse einzustellen.

## § 6. Das räumliche kubische Gitter.

1. Zentraler Magnet. Für $\nu_x$, $\nu_y$, $\nu_z$ sind folgende 6 Gruppen möglich, wobei stets

$$\Sigma \nu_x^2 = \Sigma \nu_y^2 = \Sigma \nu_z^2, \quad \Sigma \nu_x \nu_y = \Sigma \nu_y \nu_z = \Sigma \nu_z \nu_x = 0.$$

| Gruppe | $\nu_x$ | $\nu_y$ | $\nu_z$ | Fälle | $\Sigma \nu_x^2$ | $\nu^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $\lambda$ | 0 | 0 | 6 | $2\lambda^2$ | $\lambda^2$ |
| 2 | $\lambda$ | $\lambda$ | 0 | 12 | $8\lambda^2$ | $2\lambda^2$ |
| 3 | $\lambda$ | $\mu$ | 0 | 24 | $8(\lambda^2 + \mu^2)$ | $\lambda^2 + \mu^2$ |
| 4 | $\lambda$ | $\mu$ | $\mu$ | 24 | $8(\lambda^2 + 2\mu^2)$ | $\lambda^2 + 2\mu^2$ |
| 5 | $\lambda$ | $\mu$ | $\varrho$ | 48 | $16(\lambda^2 + \mu^2 + \varrho^2)$ | $\lambda^2 + \mu^2 + \varrho^2$ |
| 6 | $\lambda$ | $\lambda$ | $\lambda$ | 8 | $8\lambda^2$ | $3\lambda^2$ |

[illegible] allen Fällen

$$[illegible] \qquad (21)$$

[illegible] Gitter, der be- [illegible] von den un- [illegible] Kraft ausgeübt [illegible] Achse der XY-Ebene [illegible] ist stets

[illegible]

Wirksam sind also nur die Magnete der ersten drei Gruppen, d. h. die in der $XY$-Ebene, der $YZ$-Ebene und der $ZX$-Ebene gelegenen, während sich die übrigen in ihren Wirkungen auf den Randmagnet kompensieren.

Die von allen Magneten des kubischen Gitters auf den Randmagnet ausgeübte Kraft, die Summe von lauter parallelen Kräften bzw. ihr Drehmoment ist:

$$\left.\begin{array}{ll} \bar{\mathfrak{K}}_x = \dfrac{M}{a^3} f' \cos\alpha, & \bar{\vartheta}_x = \dfrac{3M^2}{a^3} f' \cos\beta\cos\gamma, \\[2ex] \bar{\mathfrak{K}}_y = \dfrac{M}{a^3} f' \cos\beta, & \bar{\vartheta}_y = \dfrac{3M^2}{a^3} f' \cos\gamma\cos\alpha, \\[2ex] \bar{\mathfrak{K}}_z = -\dfrac{M}{a^3} 2 f' \cos\gamma, & \bar{\vartheta}_z = 0. \end{array}\right\} \tag{23}$$

Ist im speziellen $\beta = 90^0 - \alpha$, $\gamma = 90^0$, so erhält man:

$$\left.\begin{array}{ll} \bar{\mathfrak{K}}_x = \dfrac{M}{a^3} f' \cos\alpha, & \bar{\vartheta}_x = 0, \\[2ex] \bar{\mathfrak{K}}_y = \dfrac{M}{a^3} f' \sin\alpha, & \bar{\vartheta}_y = 0, \\[2ex] \bar{\mathfrak{K}}_z = 0, & \bar{\vartheta}_z = 0, \end{array}\right\} \tag{24}$$

d. h. durch eine Drehung der Magnete in der Randfläche entsteht eine parallele Kraft, aber kein Drehmoment.

Ist aber $\beta = 90^0$, $\gamma = 90^0 - \alpha$, so ergibt sich:

$$\left.\begin{array}{ll} \mathfrak{K}_x = \dfrac{M}{a^3} f' \cos\alpha, & \vartheta_x = 0, \\[2ex] \mathfrak{K}_y = 0, & \vartheta_y = \dfrac{3M^2}{a^3} f' \sin\alpha\cos\alpha, \\[2ex] \mathfrak{K}_z = -\dfrac{M}{a^3} 2 f' \sin\alpha, & \vartheta_z = 0, \end{array}\right\} \tag{25}$$

d. h. durch eine Drehung senkrecht zur Randfläche entsteht eine Kraft, deren Drehmoment $\vartheta_y = \dfrac{3M^2}{a^3} f' \sin\alpha\cos\alpha$ ist.

## Zusammenfassung der Ergebnisse.

In allen Fällen handelt es sich darum, daß die Magnete um einen Winkel $\alpha$ aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkt werden. Für den Komplex aus zwei Magneten und das lineare Gitter ist dieser Winkel beliebig gelegen, für das quadratische Gitter liegt er in der Ebene der

Magnete, also handelt es sich für die Randmagnete um eine Ablenkung aus der Begrenzungslinie heraus, für das kubische Gitter liegt der Winkel senkrecht zu der Begrenzungsfläche (d. h. in der $XY$-Ebene, wenn als Begrenzungsfläche die $XZ$-Ebene betrachtet wird).

Die $X$-Komponente der Kraft $\mathfrak{K}$ hat in allen Fällen den gemeinsamen Faktor $\frac{M}{a^3}\cos\alpha$, die $Y$-Komponente $\frac{M}{a^3}\sin\alpha$, das Drehmoment $\vartheta_z$ den Faktor $\frac{3M^2}{2a^3}\sin 2\alpha$; wir lassen diese Faktoren in der folgenden Übersicht fort.

Übersicht.

| | Zentraler Magnet | | | Randmagnet | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\mathfrak{K}_x$ | $\mathfrak{K}_y$ | $\vartheta_z$ | $\mathfrak{K}_x$ | $\mathfrak{K}_y$ | $\vartheta_z$ |
| 1. Komplex aus 2 Magneten . | 2 | $-1$ | 1 | — | — | — |
| 2. Lineares Gitter. . . . . . | $4f$ | $-2f$ | $2f$ | $2f$ | $-f$ | $f$ |
| 3. Quadratisches Gitter . . . | $2f'$ | $2f'$ | 0 | $2f+f'$ | $-f+f'$ | $f$ |
| 4. Kubisches Gitter . . . . . | 0 | 0 | 0 | $f'$ | $-2f'$ | $f'$ |

Beim linearen Gitter ist die Kraft bzw. das Drehmoment für den Zentralmagnet das $2f$-fache vom Komplex aus 2 Magneten, oder das $f$-fache vom Komplex aus 3 Magneten, für den Randmagnet, wie ohne weiteres einzusehen, die Hälfte dieses Wertes.

Beim quadratischen Gitter ist für den Zentralmagnet die Kraft parallel den Magneten, also das Drehmoment Null, für den Randmagnet besteht die Kraft aus zwei Teilen, einem gleich der Hälfte der Kraft für den Zentralmagnet ($f', f'$), der somit kein Drehmoment liefert, und einem, der gleich derjenigen beim linearen Gitter ist ($2f$, $-f$) und somit das Drehmoment mit dem Faktor $f$ ergibt.

Beim kubischen Gitter ist für den Zentralmagnet die Kraft und somit auch das Drehmoment Null, für den Randmagnet hat die Kraft andere Größe und Richtung ($f'$, $-2f'$), das Drehmoment den Faktor $f'$.

Das Wachsen der Faktoren $f$ und $f'$ mit wachsender Magnetzahl ist am besten aus folgender Tabelle 1 ersichtlich, in der $N_0$ die Zahl der rechts von dem Aufpunkt liegenden Magnete, $N_H$ die Zahl der auf den Aufpunkt wirkenden Magnete im Halbkubus bedeutet

$$(N_H = (2N_0 + 1)^2 \cdot (N_0 + 1) - 1 = 4N_0^3 + 8N_0^2 + 5N_0).$$

Das von 4850 Elektromagneten auf einen Randmagnet ausgeübte Drehmoment beträgt also $2{,}12 \cdot \frac{3M^2}{2a^3}\sin 2\alpha$, d. h. es ist nur um 6 Proz.

größer als das von zwei Magneten rechts und links vom Aufpunkt auf diesen ausgeübte Drehmoment $\left(2 \cdot \frac{3 M^2}{2 a^3} \sin 2 \alpha\right)$.

Hat also z. B. der Elementarkomplex zylindrische Form, und sind die Magnete um einen Winkel $\alpha$ gegen die Zylinderachse gedreht (Fig. 4, $\alpha$ in der $XY$-Ebene), so entsteht in der $XY$-Ebene ein Drehmoment $\vartheta_z = \frac{3 M^2}{2 a^3} f' \sin 2 \alpha$, das die Randmagnete der oberen und unteren Mantellinie in diese zurückdreht, die Gleichgewichtslage ist natürlich die Lage aller Magnete parallel zur Achse. Mit den Randmagneten drehen sich dann auch die inneren Magnete in die Gleichgewichtslage zurück.

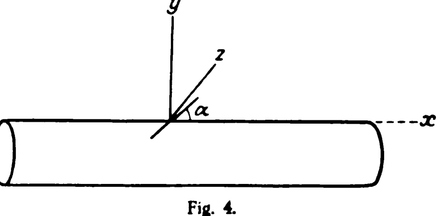


Fig. 4.

Tabelle 1.

| $N_0$ | $N_H$ | $f$ | $f'$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 17 | 1,000 000 | 1,3536 |
| 2 | 74 | 1,125 000 | 1,6917 |
| 3 | 195 | 1,162 037 | 1,8577 |
| 4 | 404 | 1,177 662 | 1,9460 |
| 5 | 725 | 1,185 662 | 2,0022 |
| 6 | 1182 | 1,190 292 | 2,0414 |
| 7 | 1799 | 1,193 207 | 2,0701 |
| 8 | 2600 | 1,195 160 | 2,0923 |
| 9 | 3609 | 1,196 532 | 2,1096 |
| 10 | 4850 | 1,197 532 | 2,1239 |

## § 7. Das raumzentrierte kubische Gitter.

Die Röntgenanalyse hat gezeigt, daß das Gitter des $\alpha$-Eisens kein gewöhnliches kubisches Gitter, sondern ein raumzentriertes kubisches Gitter ist. Zu den in § 6, 1, aufgeführten 6 Gruppen, bei denen $\lambda$, $\mu$, $\varrho$ ganze Zahlen sind, kommen also noch folgende Gruppen hinzu:

$$\begin{array}{llll} & \nu_x & \nu_y & \nu_z \\ 7. & \frac{2\lambda^* - 1}{2}, & \frac{2\lambda^* - 1}{2}, & \frac{2\lambda^* - 1}{2}, \\ 8. & \frac{2\lambda^* - 1}{2}, & \frac{2\lambda^* - 1}{2}, & \frac{2\mu^* - 1}{2}, \\ 9. & \frac{2\lambda^* - 1}{2}, & \frac{2\mu^* - 1}{2}, & \frac{2\varrho^* - 1}{2}, \end{array}$$

wobei $\lambda^*$, $\mu^*$, $\varrho^*$ wiederum ganze Zahlen sind. Diese Gruppen entsprechen aber beziehungsweise den obigen Gruppen 6, 4 und 5: sie liefern also sowohl für den Zentral- als auch für den Randmagnet keine Kraftkomponenten.

Im raumzentrierten kubischen Gitter herrschen somit die gleichen Verhältnisse wie im gewöhnlichen kubischen Gitter, wenn auch die Zahl der Elementarmagnete größer (im Grenzfall doppelt so groß) ist.

## § 8. Die Magnetisierungsgleichung eines Elementarkomplexes.

Die Längsachse eines Elementarkomplexes bilde mit der Feldrichtung den Winkel $\vartheta$; die Magnete werden dann aus ihrer Gleichgewichtslage um einen Winkel $\alpha$ abgelenkt, der durch die Gleichung

$$M\,H \sin(\vartheta - \alpha) = f' \frac{3\,M^2}{2\,a^3} \sin 2\,\alpha \tag{26}$$

bestimmt ist.

Die Magnetisierung des Komplexes der Feldrichtung ist, wenn die Zahl der Elementarmagnete in der Volumeneinheit im Komplex $n$ ist,

$$J = n\,M \cos(\vartheta - \alpha) = J_0 \cos(\vartheta - \alpha). \tag{27}$$

Setzen wir nun

$$\frac{H\,2\,a^3}{f'\,3\,M} = h$$

und

$$\frac{J}{J_0} = i,$$

so lauten die Magnetisierungsgleichungen

$$h \sin(\vartheta - \alpha) = \sin 2\,\alpha, \tag{28}$$

$$\cos(\vartheta - \alpha) = i, \tag{29}$$

d. h. sie sind identisch mit denen eines linearen Komplexes bei etwas anderem numerischen Wert von $h$. Die Elimination von $\alpha$ aus diesen beiden Gleichungen würde die Beziehung zwischen $h$ und $i$, d. h. die Magnetisierungskurve des Komplexes liefern. Anstatt die in $\sin\alpha$ vom 4. Grade sich ergebende Gleichung zu lösen, betrachten wir diese Kurve für einen beliebigen gegebenen Winkel, z. B. $\vartheta = 30^0$; für $\alpha = 0^0, 5^0, 10^0$ usw. berechnen wir einerseits

$$h = \frac{\sin 2\,\alpha}{\sin(\vartheta - \alpha)},$$

andererseits

$$i = \cos(\vartheta - \alpha)$$

und erhalten so die Werte der folgenden Tabelle.

Tabelle 2.

| $\alpha$ | $h$ | $i$ | $\alpha$ | $h$ | $i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0,8660 | 90 | 0 | 0,5000 |
| 5 | 0,4205 | 0,9063 | 95 | 0,1916 | 0,4226 |
| 10 | 1 | 0,9397 | 100 | 0,3640 | 0,3420 |
| 15 | 1,932 | 0,9659 | 105 | 0,5176 | 0,2588 |
| 20 | 3,702 | 0,9848 | 110 | 0,6527 | 0,1737 |
| 25 | 8,789 | 0,9962 | 115 | 0,7690 | 0,0872 |
| 30 | ∞ | 1,0000 | 120 | 0,8660 | 0 |
| 35 | — 10,78 | 0,9962 | 125 | 0,9455 | — 0,0872 |
| 40 | — 5,671 | 0,9848 | 130 | 1 | — 0,1737 |
| 45 | — 3,864 | 0,9659 | 135 | 1,035 | — 0,2588 |
| 50 | — 2,879 | 0,9397 | 140 | 1,048 | — 0,3420 |
| 55 | — 2,224 | 9,9063 | 145 | 1,037 | — 0,4226 |
| 60 | — 1,732 | 0,8660 | 150 | 1 | — 0,5000 |
| 65 | — 1,336 | 0,8192 | 155 | 0,9352 | — 0,5736 |
| 70 | — 1 | 0,7660 | 160 | 0,8391 | — 0,6428 |
| 75 | — 0,7071 | 0,7071 | 165 | 0,7071 | — 0,7071 |
| 80 | — 0,4465 | 0,6428 | 170 | 0,5321 | — 0,7660 |
| 85 | — 0,2120 | 0,5736 | 175 | 0,3027 | — 0,8192 |

Für $180^0 < \alpha < 360^0$ gelten dieselben Werte von $h$ und $i$, aber mit entgegengesetzten Vorzeichen. Die Kurve ist in Fig. 5 dargestellt und besteht aus zwei sich beiderseits asymptotisch der positiven und negativen Sättigungsmagnetisierung $i = 1$ nähernden Ästen. Für das Feld $h = 0$ hat die Magnetisierung des Komplexes in der Feldrichtung den Wert $0A = 0{,}8660$, mit wachsendem Felde nähert sie sich auf der Kurve $AB$ asymptotisch dem Werte 1. Nimmt das Feld wieder bis Null ab, so sinkt sie wieder bis $0A$, dann weiter, wenn das Feld negativ wird, auf der Kurve $ACD$ bis $D$. Wächst das Feld weiter nach der negativen Seite, so tritt das Umklappen der Magnete des Komplexes in eine neue Gleichgewichtslage ein, die Magnetisierung wird negativ ($E$) und nähert sich, wenn das Feld unbegrenzt nach der negativen Seite wächst, auf der Kurve $EF$ asymptotisch dem Werte — 1.

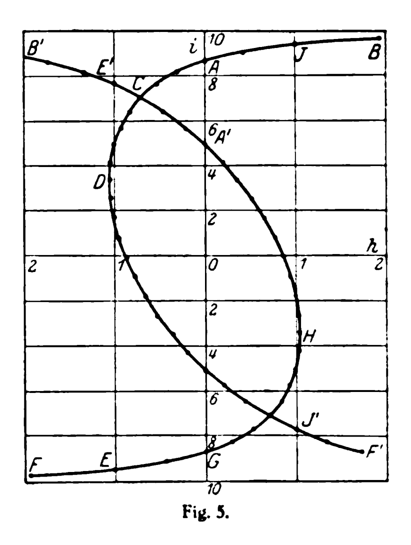


Fig. 5.

Läßt man nun die Magnetisierung nach der positiven Seite wachsen, so erfolgt die Magnetisierung auf der Kurve $FEGHJB$ bis zum

Werte 1; bei $H$ setzt wieder das Umklappen und das Positivwerden der Magnetisierung ein.

Die Kurven für $\vartheta = 10^0$, $20^0$ und $40^0$ haben entsprechenden Charakter; für $\vartheta = 0^0$ besteht die theoretische Magnetisierungskurve (Fig. 6) aus den beiden Geraden $DB$ und $FH$, sowie aus der Geraden $DH$; die tatsächlich durchlaufene Magnetisierungskurve ist $AJB$ (jungfräuliche Kurve), $BJADEF$ (absteigender Ast), $FEHJB$ (aufsteigender Ast), indem bei $D$ bzw. $H$ das Umklappen der Magnete stattfindet. Für $\vartheta = 50^0$, $60^0$ usw. sind die Kurven symmetrisch zu den Kurven $\vartheta = 40^0$, $30^0$ usw. bezüglich der $i$-Achse, für $\vartheta = 90^0$ ist die theoretische Kurve identisch mit der tatsächlichen, nämlich $OJBJOEFEOJB$ in Fig. 8; hier tritt keine Hysterese auf.

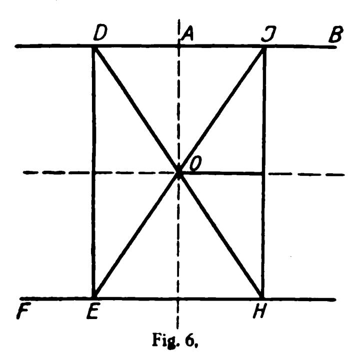


Fig. 6.

Für $90^0 < \vartheta < 180^0$ gelten die gleichen Magnetisierungskurven, nur beginnt die jungfräuliche Kurve mit negativen Werten für $i$, und es tritt bereits auf ihr das erste Umklappen der Magnete, d. h. der Sprung bzw. die Unstetigkeit der $i$-Werte auf. Die Fälle $180^0 < \vartheta < 360^0$ brauchen nicht eigens untersucht zu werden, indem ein Winkel $180^0 < \vartheta < 360^0$ dasselbe liefert wie der Winkel $\vartheta' = 360^0 - \vartheta$, der zwischen $0^0$ und $180^0$ liegt.

## Bestimmung der Stelle des Umklappens.

Das Umklappen tritt ein an der Stelle, für die $\frac{di}{dh} = \infty$ oder $\frac{dh}{di} = 0 = \frac{dh}{d\alpha}$. Da $h = \frac{\sin 2\alpha}{\sin(\vartheta - \alpha)}$, so liefert die Bedingung $\frac{dh}{d\alpha} = 0$:

$$0 = 2\cos 2\alpha \sin(\vartheta - \alpha) + \sin 2\alpha \cos(\vartheta - \alpha).$$

Oder nach einigen Umformungen:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\sqrt[3]{\operatorname{tg}\vartheta}. \qquad (30)$$

Die folgende Tabelle 3 enthält die dieser Gleichung für verschiedene $\vartheta$ entsprechenden Werte für diesen Umklappwinkel $\alpha_0$, sowie die ihnen entsprechenden Werte von $h_0$ und $i_0$; diese entsprechen somit den aufsteigenden Ästen.

Tabelle 3.

| $\vartheta$ | | $\alpha_0$ | $h_0$ | $i_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 0° | 180° | 180° | 2 | — 1 |
| 10 | 170 | 150 43′ | 1,348 | — 0,7740 |
| 20 | 160 | 144 28 | 1,147 | — 0,5660 |
| 30 | 150 | 140 13 | 1,048 | — 0,3436 |
| 40 | 140 | 136 40 | 1,005 | — 0,1162 |
| 45 | 135 | 135 | 1 | 0 |
| 50 | 130 | 133 20 | 1,005 | 0,1162 |
| 60 | 120 | 129 44 | 1,048 | 0,3436 |
| 70 | 110 | 125 32 | 1,147 | 0,5660 |
| 80 | 100 | 119 17 | 1,348 | 0,7740 |
| 90 | | 90 | 2 | 1 |

Berechnung einzelner Punkte der Magnetisierungskurve.

1. Jungfräuliche Kurve: $h = 1$.

Aus den beiden Gleichungen (28) und (29) ergibt sich für $h = 1$:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{\vartheta}{3}, \\ i &= \cos\frac{2\,\vartheta}{3} \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= 180^0 - \vartheta, \\ i &= -\cos 2\,\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Da $\alpha$ für $h = 1$ nicht größer als 45° werden kann, so gilt (31) für $0^0 \leqq \vartheta \leqq 135^0$, (32) für $135^0 \leqq \vartheta \leqq 180^0$: die Gesamtmagnetisierung ist demnach

$$i_j = \frac{1}{\pi}\left[\int\limits_0^{3\pi/4} \cos\frac{2\,\vartheta}{3}\,d\vartheta - \int\limits_{3\pi/4}^{\pi} \cos 2\,\vartheta\,d\vartheta\right] = \frac{1}{\pi} = 0{,}318. \tag{33}$$

2. Aufsteigender Ast: $h = 1$.

Für den aufsteigenden Ast ist $\frac{\pi}{2} \leqq \vartheta \leqq \pi$; für $\frac{\pi}{2} \leqq \vartheta \leqq \frac{3}{4}\pi$ gilt (31), für $\frac{3}{4}\pi \leqq \vartheta \leqq \pi$ gilt (32); also ist

$$i_{\text{auf}} = \frac{2}{\pi}\left[\int\limits_{\pi/2}^{\pi/4} \cos\frac{2\,\vartheta}{3}\,d\vartheta - \int\limits_{3\pi/4}^{\pi} \cos 2\,\vartheta\,d\vartheta\right] = \frac{2}{\pi}\left(1 - \frac{3}{4}\sqrt{3}\right) = -0{,}190. \tag{34}$$

3. Absteigender Ast: $h = 1$.

Für den absteigenden Ast ist $0 \leqq \vartheta \leqq \frac{\pi}{2}$, für $0 \leqq \vartheta \leqq \frac{3}{4}\pi$ gilt (31); also ist

$$i_{\text{ab}} = \frac{2}{\pi}\int\limits_0^{\pi/2} \cos\frac{2\,\vartheta}{3}\,d\vartheta = \frac{3}{2\,\pi}\sqrt{3} = 0{,}827. \tag{35}$$

Man sieht, daß zwischen den drei Werten die einfache Beziehung besteht:

$$i_j - i_{\text{auf}} = i_{\text{ab}} - i_j$$

oder

$$i_j = \frac{i_{\text{auf}} + i_{\text{ab}}}{2}. \tag{36}$$

4. **Relative Remanenz: Absteigender Ast:** $h = 0$.

Für den absteigenden Ast $h = 0$ ist $\alpha = 0$; $i = \cos\vartheta$, also

$$i_r = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2} \cos\vartheta \, d\vartheta = \frac{2}{\pi} = 0{,}636. \tag{37}$$

5. **Anfangssuszeptibilität und Suszeptibiliät bei der Remanenz.**

Für kleines $\alpha$ folgt aus $\sin\alpha = \alpha$ und der Gleichgewichtsbedingung:

$$\alpha = \frac{h\sin\vartheta}{2 + h\cos\vartheta}$$

oder

$$\bar{i} = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} \cos(\vartheta - \alpha)\, d\vartheta = \frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi} \sin^2\vartheta \left(1 + \frac{h}{1}\cos\vartheta\right)^{-1} d\vartheta. \tag{38}$$

(Jungfräuliche Kurve)

$$\bar{\bar{i}} = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2} \cos(\vartheta - \alpha)\, d\vartheta = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2} \left[\cos\vartheta + \frac{h}{2}\sin^2\vartheta \left(1 + \frac{h}{2}\cos\vartheta\right)^{-1}\right] d\vartheta. \tag{39}$$

(Absteigender Ast)

Die Entwicklung des Bindens und gliedweise Integration ergibt:

$$\bar{i} = \frac{h}{4}\left(1 + \frac{h^2}{4}\frac{1}{4} + \frac{h^4}{16}\frac{1}{6}\cdot\frac{3}{4} + \frac{h^6}{64}\frac{1}{8}\cdot\frac{5}{6}\cdot\frac{3}{4} + \cdots\right), \tag{38a}$$

$$\bar{\bar{i}} = \frac{2}{\pi}\left(1 + \frac{h}{2}\frac{1}{2}\frac{\pi}{2} - \frac{h}{2}\cdot\frac{1}{8} + \frac{h^2}{4}\frac{1}{4}\cdot\frac{1}{2}\frac{\pi}{2} - \frac{h^3}{8}\frac{1}{5}\cdot\frac{2}{3} + \frac{h^4}{16}\frac{1}{6}\cdot\frac{3}{4}\frac{1}{2}\frac{\pi}{2} - \cdots\right) \tag{39a}$$

oder

$$\bar{i} = h(0{,}25 + 0{,}0156\,h^2 + 0{,}00195\,h^4 + \cdots), \tag{38b}$$

$$\bar{\bar{i}} = 0{,}636 + 0{,}25\,h - 0{,}0530\,h^2 + 0{,}0156\,h^3 - \cdots). \tag{39b}$$

Die Anfangs- bzw. Remanenzsuszeptibilität ist also in beiden Fällen:

$$k_0 = \frac{1}{4}. \tag{40}$$

Die jungfräuliche Kurve verläuft, wie zu erwarten, in ihrem ersten Teile konvex gegen die $h$-Achse, die obere Kurve für positive $h$ konkav gegen sie.

## Die vollständige Magnetisierungskurve.

Obwohl sich aus den gefundenen Punkten und Eigenschaften schon der ungefähre Verlauf der Kurve ersehen läßt, können wir sie punktweise auch ohne Verwendung elliptischer Integrale durch Summation berechnen, wie an einem Beispiel ($\vartheta = 30^0$) gezeigt sei. Die oben gezeichnete Fig. 5 gestattet den Verlauf der vier Magnetisierungskurven für $\vartheta = 30^0$, $150^0$, $60^0$ und $120^0$ abzulesen. Dabei muß die Kurve nach folgendem Schema durchlaufen werden (vgl. Fig. 5):

1. Jungfräuliche Kurve:

$$\begin{aligned} \vartheta &= 30^0 \quad AJB, \\ \vartheta &= 150^0 \quad FGHJB, \\ \vartheta &= 60^0 \quad A'CB', \\ \vartheta &= 120^0 \quad F'DE'B'. \end{aligned}$$

2. Absteigender Ast:

$$\left.\begin{aligned} \vartheta &= 30^0 \\ \vartheta &= 150^0 \end{aligned}\right\} BJACDEF, \qquad \left.\begin{aligned} \vartheta &= 60^0 \\ \vartheta &= 120^0 \end{aligned}\right\} B'E'CA'HJ'F'.$$

Aus diesen Kurven können wir nun durch graphische Interpolation die Werte von $i$ finden, die den Werten $h = 0$, 0,1, 0,2 usw. entsprechen, wobei wir zunächst das Intervall des Umklappens ($h = 1$ bis $h = 2$) außer Betracht lassen; ebenso suchen wir für den absteigenden Ast die Werte von $i$, die den Werten $h = 2$, 1,9, 1,8 bis 0 und dann weiter bis $-1$ entsprechen; das Intervall des Umklappens lassen wir auch hier weg.

Diese Interpolation führen wir für alle Winkel von $10^0$ zu $10^0$ aus; dann summieren wir alle $i$-Werte, wobei, da wir nur bis $180^0$ zu gehen brauchen, die Kurven für $\vartheta = 0$ und $\vartheta = 180^0$ nur mit halbem Gewicht zu rechnen sind, und dividieren zum Schluß mit 18.

Das Ergebnis der Rechnung ist in Tabelle 4 enthalten.

Der Grund, weshalb wir die Gebiete des Umklappens nicht mit berücksichtigt haben, liegt darin, daß in diesen Bereichen die Zahl der in Rechnung gestellten Gruppen noch viel zu gering ist, um einen stetigen Verlauf der Kurven aus der Summierung der Unstetigkeiten zu geben. Wir gehen deshalb folgendermaßen vor:

Die Kurve eines jeden Komplexes besteht zwischen $h = 1$ und $h = 2$, falls überhaupt ein Umklappen stattfindet, aus drei Teilen, 1. dem

Tabelle 4.

| 1. Jungfräuliche Kurve | | 2. Absteigender Ast | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $h$ | $i$ | $h$ | $i$ | $h$ | $i$ |
| 0 | 0 | 2,0 | 0,937 | 0,5 | 0,743 |
| 0,1 | 0,0246 | 1,9 | 0,928 | 0,4 | 0,724 |
| 0,2 | 0,0504 | 1,8 | 0,919 | 0,3 | 0,704 |
| 0,3 | 0,0758 | 1,7 | 0,909 | 0,2 | 0,682 |
| 0,4 | 0,1015 | 1,6 | 0,899 | 0,1 | 0,659 |
| 0,5 | 0,1296 | 1,5 | 0,889 | 0 | 0,635 |
| 0,6 | 0,1584 | 1,4 | 0,878 | — 0,1 | 0,610 |
| 0,7 | 0,1888 | 1,3 | 0,866 | — 0,2 | 0,582 |
| 0,8 | 0,2226 | 1,2 | 0,854 | — 0,3 | 0,552 |
| 0,9 | 0,2626 | 1,1 | 0,840 | — 0,4 | 0,521 |
| 1,0 | 0,318 | 1,0 | 0,828 | — 0,5 | 0,484 |
| | | 1,0 | 0,828 | — 0,6 | 0,444 |
| | | 0,9 | 0,810 | — 0,7 | 0,400 |
| | | 0,8 | 0,794 | — 0,8 | 0,349 |
| | | 0,7 | 0,777 | — 0.9 | 0,291 |
| | | 0,6 | 0,761 | — 1,0 | 0,191 |

stetigen Teile von $h = 1$ bis $h = h_0$, 2. dem Sprunge, der bei $h_0$ stattfindet, und 3. dem stetigen Teile von $h_0$ bis $h = 2$.

Die Werte für $h = 1$ und $h = 2$ kennen wir durch die obige Interpolation; den Wert $i_0$ für $h = h_0$ haben wir bereits oben berechnet; es fehlt also nur der Wert $i_3$, auf den $i$ an der Stelle $h = h_0$ springt; wir finden ihn, falls wir ihn nicht nur durch Interpolation gewinnen wollen, durch folgende Überlegung, die wir für $\vartheta = 10^0$ durchführen wollen.

Aus der Gleichgewichtsbedingung ergibt sich für $x = \sin\alpha$:

$$x^4 - x^3 h \sin\vartheta + \left(\frac{h^2}{4} - 1\right) x^2 + x h \sin\vartheta - \frac{h^2}{4} \sin^2\vartheta = 0.$$

Da für $\alpha_0 = 150^0 43'$ (Tabelle 3) $\frac{dh}{d\alpha} = 0$ ist, so fallen an dieser Stelle zwei Wurzeln der Gleichung vierten Grades zusammen ($x_1$ und $x_2$), die gleich $\sin 150^0 49' = \sin 29^0 17'$ sind. Bezeichnen wir $x_1 = x_2$ mit $x_0$ und die beiden übrigen Wurzeln mit $x_3$ und $x_4$, so ist

$$2x_0 + x_3 + x_4 = h \sin\vartheta,$$

$$x_0^2 x_3 x_4 = -\frac{h^2}{4} \sin^2\vartheta.$$

Die Berechnung von $x_3$ und $x_4$ für den genannten Wert von $x_0$ und für $h = h_0 = 1{,}348$ liefert dann

$$x_3 = \sin\alpha_3 = \quad 0{,}0702,$$

$$x_4 = \sin\alpha_4 = -0{,}8144$$

oder die möglichen Werte

$$\alpha_3 = 4^0\,2' \qquad \alpha_4 = 234^0\,32'$$
$$\alpha_3' = 175^0\,58' \qquad \alpha_4' = 305^0\,28'.$$

Berechnet man nun $\sin 2\alpha$ und $\sin(\vartheta - \alpha)$ für diese Werte, so sieht man, daß der Bedingung $h_0 = \frac{\sin 2\alpha}{\sin(\vartheta - \alpha)}$ nur die Werte

$$\alpha_3 = 4^0\,2' \qquad i_3 = 0{,}9946$$
$$\alpha_4 = 234^0\,32' \qquad i_4 = -0{,}7147$$

genügen. Die Magnetisierung springt auf $i_3 = 0{,}9946$; daß sie nicht auf $i_4$ springen kann, zeigt eine einfache Betrachtung der $h$-$\alpha$-Kurve.

In der folgenden Tabelle 5 sind alle Werte für $i_1$ (Wert von $i$ an der Stelle $h = 1$), $i_0$ (Wert an der Stelle $h_0$), $i_3$ (Wert, auf den $i$ an dieser Stelle springt) und $i_2$ (Wert an der Stelle $h = 2$) sowie die Werte von $h_0$ zusammengestellt, und zwar von 5 zu 5°, indem die Zwischenwerte aus den $h_0$-, $\vartheta$- bzw. $i$-, $\vartheta$-Kurven interpoliert wurden. Die Werte beziehen sich, wie die $\vartheta$-Werte zeigen, auf den aufsteigenden Ast bzw. auf diejenigen Komplexe, für die bei der Anfangsmagnetisierung ein Umklappen eintritt.

Tabelle 5.

| $\vartheta$ | $i_1$ | $i_0$ | $i_3$ | $i_2$ | $h_0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 180° | — 1 | — 1 | 1 | 1 | 2 |
| 175 | — 0,985 | — 0,875 | 0,999 | 0,999 | 1,533 |
| 170 | — 0,940 | — 0,774 | 0,995 | 0,996 | 1,348 |
| 165 | — 0,866 | — 0,670 | 0,985 | 0,990 | 1,230 |
| 160 | — 0,766 | — 0,566 | 0,975 | 0,985 | 1,147 |
| 155 | — 0,643 | — 0,456 | 0,959 | 0,976 | 1,095 |
| 150 | — 0,500 | — 0,346 | 0,942 | 0,966 | 1,048 |
| 145 | — 0,343 | — 0,231 | 0,918 | 0,955 | 1,020 |
| 140 | — 0,174 | — 0,116 | 0,894 | 0,946 | 1,005 |
| 135 | 0 | 0 | 0,866 | 0,929 | 1 |
| 130 | 0,058 | 0,116 | 0,836 | 0,914 | 1,005 |
| 125 | 0,133 | 0,231 | 0,806 | 0,905 | 1,020 |
| 120 | 0,174 | 0,346 | 0,775 | 0,894 | 1,048 |
| 115 | 0,231 | 0,456 | 0,752 | 0,880 | 1,095 |
| 110 | 0,287 | 0,566 | 0,730 | 0,867 | 1,147 |
| 105 | 0,342 | 0,670 | 0,720 | 0,866 | 1,230 |
| 100 | 0,396 | (0,774) | 0,713 | 0,868 | 1,348 |
| 95 | 0,448 | (0,875) | 0,730 | 0,904 | 1,533 |
| 90 | 0,500 | 1 | 1 | 1 | 2 |

Bei den Kurven $\vartheta = 100^0$ und $95^0$ geht $i$ von $i_1$ bis zum Schnittpunkt mit der oberen Kurve, der nahe bei $i_3$ liegt; der Wert $i_0$ wird für $h_0$ nicht erreicht.

Nun berechnen wir hieraus die Anstiege $A_1$ (von $h = 1$ bis $h = h_0$), die Sprünge $S$ (an der Stelle $h_0$) und die Anstiege $A_2$ (von $h = h_0$ bis $h = 2$); indem wir die an den gleichen Stellen stattfindenden Anstiege und Sprünge gleich summieren (für $h = 2$ halbe Werte, wegen des halben Gewichtes).

Tabelle 6.

| $h_0$ | $A_1 = i_0 - i_1$ | $S = i_3 - i_0$ | $A_2 = i_3 - i_2$ |
|---|---|---|---|
| 2 | 0,250 | 1,000 | 0 |
| 1,533 | 0,392 | 1,874 | 0,174 |
| 1,348 | 0,483 | 1,769 | 0,156 |
| 1,230 | 0,524 | 1,705 | 0,151 |
| 1,147 | 0,479 | 1,705 | 0,147 |
| 1,095 | 0,412 | 1,711 | 0,145 |
| 1,048 | 0,326 | 1,717 | 0,143 |
| 1,020 | 0,209 | 1,724 | 0,136 |
| 1,005 | 0,116 | 1,730 | 0,130 |
| 1 | 0 | 0,866 | 0,063 |

Betrachten wir nun die kleinen Anstiege $A_1$ und $A_2$ als geradlinig in ihrem Intervall, so können wir die Anstiege bis zu den Werten $h_0$ leicht berechnen. So ist z. B. von $h = 1$ bis $h = 2$ der Gesamtanstieg $\Sigma A_1$ gleich der Summe aller $A_1$ oder $= 0,191$; von 1 bis 1,533 ist nicht 0,250 in dieser Summe zu nehmen, sondern $3,250 \frac{533}{1000}$, für 1,348 ist zu nehmen $0,250 \frac{348}{1000}$ und $0,392 \frac{348}{533}$ usw. So erhalten wir die Werte der Tabelle 7, in der unter $\Sigma$ die Summen der drei Anteile, unter $\Sigma'$ der 18. Teil dieser Summe enthalten ist.

Tabelle 7.

| $h_0$ | $\Sigma A_1$ | $\Sigma S$ | $\Sigma A_2$ | $\Sigma$ | $\Sigma'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0,866 | 0 | 0,866 | 0,048 |
| 1,005 | 0,265 | 2,596 | 0 | 2,861 | 0,159 |
| 1,020 | 0,707 | 4,320 | 0,003 | 5,030 | 0,224 |
| 1,048 | 1,238 | 6,037 | 0,013 | 7,288 | 0,405 |
| 1,095 | 1,726 | 7,748 | 0,036 | 9,506 | 0,528 |
| 1,147 | 2,224 | 9,453 | 0,069 | 11,746 | 0,653 |
| 1,230 | 2,612 | 11,158 | 0,135 | 13,905 | 0,772 |
| 1,348 | 2,892 | 12,927 | 0,255 | 16,074 | 0,892 |
| 1,533 | 3,074 | 14,801 | 0,485 | 18,360 | 1,020 |
| 2 | 3,191 | 15,801 | 1,245 | 20,237 | 1,124 |

Aus der $\Sigma'$-$h_0$-Kurve entnehmen wir graphisch die in der folgenden Tabelle 8 unter $\sigma$ aufgeführten Werte für $h_0 = 1,1$, 1,2 usw. Um nun

die Werte des aufsteigenden Astes zu erhalten, addieren wir sie zu dem Werte $-0{,}191$ für $h = 1$ ($i_{auf}$); die Werte der jungfräulichen Kurve findet man, indem man ihre Hälfte zunächst zu dem Werte bei $h = 1$, nämlich 0,319 addiert; dann ist noch die Zunahme der Komplexe, die kein Umklappen zeigen, zwischen $h = 1$ und $h = 2$, in Betracht zu ziehen, also noch die Hälfte dieser Anstiege, die gleich den Abnahmen des absteigenden Astes sind, zu addieren.

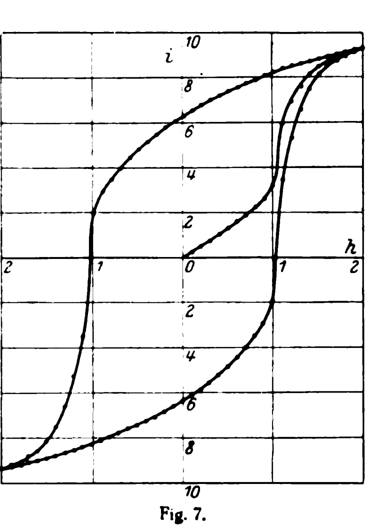


Fig. 7.

Nun können wir mit den Werten von Tabelle 4 und Tabelle 8 die vollständige Magnetisierungskurve zeichnen (vgl. Fig. 7). Vergleichen wir diese Kurve mit derjenigen von Honda, so fällt vor allem die kleinere Remanenz und größere Anfangssuszeptibilität, sowie die mehr abgerundete Form in der Nähe der Remanenz in die Augen. In dieser Beziehung ist eine größere Ähnlichkeit mit den tatsächlich beobachteten Kurven, besonders der Dauermagnetstahle, bemerkenswert [1]). Auch zeigt sich, daß eine enge Beziehung zwischen der Form des ab- oder ansteigenden Astes einerseits und der der jungfräulichen Kurve andererseits bestehen muß, die durch die obige Gleichung (36) ausgedrückt ist. Es wäre von

Tabelle 8.

| $h$ | $\sigma$ | $i_{auf}$ | $i_j$ |
|---|---|---|---|
| 1,1 | 540 | 349 | 318 + 270 + 6 = 594 |
| 1,2 | 720 | 529 | 318 + 360 + 13 = 691 |
| 1,3 | 850 | 659 | 318 + 425 + 19 = 762 |
| 1,4 | 940 | 749 | 318 + 470 + 25 = 813 |
| 1,5 | 1004 | 813 | 318 + 502 + 31 = 851 |
| 1,6 | 1046 | 855 | 318 + 523 + 35 = 876 |
| 1,7 | 1070 | 879 | 318 + 535 + 40 = 893 |
| 1,8 | 1090 | 899 | 318 + 545 + 46 = 909 |
| 1,9 | 1108 | 917 | 318 + 554 + 50 = 922 |
| 2 | 1124 | 933 | 318 + 562 + 54 = 934 |

[1]) Vgl. J. Würschmidt, Ber. der Fachausschüsse des Ver. D. Eisenhüttenleute, Nr. 65, 1925.

Interesse, an experimentellen Magnetisierungskurven nachzuprüfen, inwieweit diese Beziehung erfüllt ist. Ferner ist beachtenswert, daß die jungfräuliche Kurve bald nach dem Eintritt ihres steilsten Verlaufes längere Zeit sehr nahe dem aufsteigenden Aste verläuft, ohne sich mit ihm zu vereinigen, ebenso wie man das an den experimentellen Kurven findet. Endlich tritt die prinzipielle Verschiedenheit des oberen und unteren Teiles jedes Astes deutlich hervor, die man besonders bei Material mit großer Koerzitivkraft deutlich beobachten kann [1]).

Fragen wir nun, wie groß bei unserem Modell, bei welchem zunächst von der Einwirkung der benachbarten Komplexe auf jeden Komplex ganz abgesehen wurde, indem nur die unter dem Einfluß des äußeren Feldes $\mathfrak{H}$ entstehenden Drehmomente berechnet wurden, der wahre Wert dieser Drehmomente, mit anderen Worten der Wert der „Koerzitivkraft" ist, die in Fig. 7 nahe bei $h = 1$ liegt, so können wir folgendermaßen vorgehen.

Nehmen wir mit Gumlich [2]) als wahrscheinlichsten Wert der Sättigungsmagnetisierung am Eisen $J_0 = \frac{21\,600}{4\pi}$ (Reichsanstalt und National Physical Laboratory zu Teddington) = 1717 und als Kantenlänge des $\alpha$-Eisens den von Westgren und Phragmén [3]) bestimmten Wert $a = 2{,}83 \, . \, 10^{-8}$ sowie die Dichte $\varrho = 7{,}86$, so ist, da jeder Elementarwürfel zwei Atome enthält:

die Zahl der Atome in 1 cm³:

$$N_0 = \frac{2}{a^3} = \frac{2 \, . \, 10^{24}}{2{,}83^3} = 8{,}822 \, . \, 10^{22},$$

die Zahl der Atome in 1 g:

$$N_0' = \frac{2}{\varrho\, a^3} = \frac{8{,}822}{7{,}86} \cdot 10^{22} = 1{,}122 \, . \, 10^{22},$$

die Zahl der Atome in 1 Grammatom:

$$N_0'' = \frac{2\,A}{\varrho\, a^3} = 1{,}122 \, . \, 55{,}9 \, . \, 10^{22} = 62{,}72 \, . \, 10^{22},$$

wenn wir mit $A$ das Atomgewicht bezeichnen. Dieser Wert stimmt gut mit dem der Loschmidtschen Zahl überein.

---

1) J. Würschmidt, ZS. f. Phys. **9**, 379—394, 1922.

2) E. Gumlich, Phys. Ber. **1**, 1502, 1920.

3) A. Westgren und G. Phragmén, Engineering **111**, 727, 757, 1921.

Das magnetische Moment des Grammatoms Eisen ist nach Weiss 12360 (= 11 Magnetonen); also ist das magnetische Moment eines Atoms

$$M = \frac{12360}{62,72 \,.\, 10^{22}} = \frac{12360\,\varrho\, a^3}{2\,A} = 197,1 \,.\, 10^{-22}.$$

Gehen wir von dem Sättigungswert 1719, das heißt dem magnetischen Moment von 1 cm³, aus, so erhalten wir, da die Zahl der Atome im Kubikzentimeter gleich $N_0 = \frac{2}{a^3} = 8,822 \,.\, 10^{22}$, für das magnetische Moment eines Atoms

$$M = \frac{1719}{8,822} \cdot 10^{-22} = 194,9 \cdot 10^{-22}.$$

Die Übereinstimmung ist zufriedenstellend [1]).

Nun war nach Gleichung (26) bis (29)

$$h = \frac{2\,a^3\,H}{3\,f'\,M},$$

$$i = \frac{J}{J_0},$$

also ist, wenn wir für $f'$ den Näherungswert 2,13 nehmen (Tabelle 1)

$$H = 2746\,h,$$

$$J = 1719\,i,$$

d. h. die Koerzitivkraft der Kurve $J$ müßte etwas größer als 2746 Gauß sein. Damit wäre die Anfangssuszeptibilität der $JH$-Kurve

$$\overline{k_0} = \left(\frac{dJ}{dH}\right)_0 = \frac{1719}{2746}\left(\frac{di}{dh}\right)_0 = \frac{1719}{2746} \cdot \frac{1}{4} = 0,156$$

und die Anfangspermeabilität

$$\overline{\mu_0} = 1 + 4\,\pi\,\overline{k_0} = 2,96 \sim 3.$$

Die experimentellen Kurven zeigen nun weder so große Werte der Koerzitivkraft noch so kleine Werte der Anfangspermeabilität, im allgemeinen kommt aber kleine Anfangspermeabilität mit großer Koerzitivkraft zusammen und umgekehrt vor.

Hieraus ist zu schließen, daß auf die Komplexe noch eine andere für jede Magnetstahlsorte verschiedene Kraft wirkt, die neben dem äußeren Felde der zurücktreibenden Kraft, die in den Komplexen selbst durch die Ablenkung entsteht, das Gleichgewicht hält, und mit wachsender äußerer

[1]) E. M. Terry (a. a. O. S. 150) benutzt $J_0 = 1950$, was sicher zu groß ist, und nimmt an, daß jedes Molekül einen Molekularmagneten enthalte, deshalb ist sein Wert von $M$ etwas mehr als doppelt so groß.

Kraft $\mathfrak{H}$ stark anwächst, so daß das Umklappen der Magnete im allgemeinen viel früher erfolgt, als dies ohne die Wirksamkeit dieser Kraft der Fall wäre. Honda selbst setzt die Wirkung dieser Kraft gleich $\frac{4}{3}\pi J$ und erweitert somit seine ursprüngliche Gleichung

$$H \sin(\alpha - \vartheta) = \sin 4\vartheta$$

zu

$$\left(H + \frac{4}{3}\pi J\right)\sin(\alpha - \vartheta) = \sin 4\vartheta$$ [1].

Auch Gans[2]) läßt das gesamte erregende Feld aus drei Teilen bestehen, dem äußeren Felde $\mathfrak{H}$, dem durch die Magnetisierung des Körpers im ganzen hervorgerufenen „Strukturfeld", das zu $\frac{4}{3}\pi J$ gefunden wird, und dem „molekularen" Felde, das einzig durch die Einwirkung der Magnetonen des speziellen Komplexes hervorgerufen wird, in dem das betrachtete Magneton gelegen ist.

Inwieweit sich die Verschiedenheiten der experimentellen Magnetisierungskurven durch die Annahme eines je nachdem verschieden intensiven „Strukturfeldes" erklären lassen, und welche Modifikationen der einfachen im obigen abgeleiteten Magnetisierungskurve, die somit einen Grenzfall darstellt, soll im zweiten Teil gezeigt werden.

---

[1]) Theorien des Magnetismus, S. 216.

[2]) Ebenda, S. 163.

# Zur Frage nach der Existenz von Subelektronen.

Von **J. Mattauch** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1926.)

Bei der Ehrenhaft-Millikanschen Methode der Ladungsbestimmung kleiner Teilchen gelangt direkt (durch Messung der Fallgeschwindigkeit $v$ und der Steiggeschwindigkeit $v_s$ im elektrischen Felde $\mathfrak{E}$) das Produkt aus Ladung $e$ mal Beweglichkeit $B$ der Partikeln zur Beobachtung: $e \, . \, B = \frac{v + v_s}{\mathfrak{E}} = u$. Durch Beobachtung eines und desselben Teilchens bei verschiedenen Gasdrucken (mittleren freien Weglängen $l$) wird für jedes Teilchen eine $u - l$-Kurve experimentell aufgenommen. Diese Kurven bilden nun, gleichgültig welchem Material die Partikeln entstammen und welche Größe sie haben, eine regelmäßige (einparametrische) Kurvenschar, wenn die Teilchen jeweils auf die kleinstmöglichste Ladung umgeladen wurden. Da nach Experimenten Ehrenhafts und Millikans die Beweglichkeit von der Ladung unabhängig ist, wird daraus geschlossen, daß 1. für alle Teilchen die Ladung die gleiche (die des Elektrons), 2. die funktionelle Abhängigkeit der Beweglichkeit von der mittleren freien Weglänge und dem Radius des Teilchens (oder die Konstanten des Widerstandgesetzes) für alle Partikeln (wenigstens sehr nahe) dieselbe sei. Erst das Auftreten von Teilchen, deren $u - l$-Kurven diese Schar unter einem steileren Winkel schneiden, könnte für das Vorhandensein von Subelektronen sprechen; solche konnten jedoch, trotzdem viele der Partikeln unter den gewöhnlichen Voraussetzungen Subelektronen ergeben würden, nicht gefunden werden.

Bei der Ehrenhaft-Millikanschen Methode der Ladungsbestimmung kleiner Teilchen sind beide Autoren bekanntlich zu Resultaten gelangt, die miteinander unverträglich sind. Bei dieser Methode werden kleine Materieteilchen in einem Kondensator mit horizontal gestellten Platten beobachtet. Gemessen werden die Fallgeschwindigkeit $v$, unter dem Einfluß der Schwerkraft, und die Steiggeschwindigkeit $v_s$ unter dem Einfluß eines der Schwerkraft entgegengesetzt gerichteten elektrischen Feldes von der Stärke $\mathfrak{E}$. Da die Bewegung im widerstehenden Mittel erfolgt, ist die Geschwindigkeit proportional der wirkenden Kraft, also:

$$v = B \, . \, mg \tag{1}$$

und

$$v_s = B \, . \, (e\mathfrak{E} - mg), \tag{2}$$

wobei $mg$ das Gewicht und $e$ die Ladung des Probekörpers bedeuten. Der Proportionalitätsfaktor $B$ heißt Beweglichkeit, und der Streit geht im wesentlichen um die Bestimmung dieses Faktors $B$. Da es für die späteren Ausführungen von Wichtigkeit ist, möchte ich gleich hier folgendes betonen, daß nämlich beide Autoren noch darin einig sind, daß die Beweglichkeit $B$ der Partikel nicht von seiner Ladung abhänge. Das läßt sich durch Versuche, die sowohl Millikan wie Ehrenhaft

ausführten, leicht zeigen; denn, wenn $B$ von $e$ abhängen würde, müßte sich die Fallgeschwindigkeit $v$ ändern, wenn man die Ladung des Probekörpers (Pk) ändert bzw. ihn vollständig entladet. Dies ist, wie der Versuch zeigt, nicht der Fall.

Wir schreiben uns die beiden Gleichungen in die für das Folgende brauchbarere Form:

$$u = e \cdot B \tag{3}$$

und

$$\mathfrak{E}^* = \frac{mg}{e}. \tag{4}$$

Dabei sind zur Abkürzung gesetzt: $\frac{v + v_g}{\mathfrak{E}} = u$ und $\frac{v}{u} = \mathfrak{E}^*$ (Schwebespannung). (3) erhält man durch Addition von (1) und (2); (4) durch Division von (1) durch (3). $u$ sowohl wie $\mathfrak{E}^*$ sind in dieser Form die gemessenen Größen.

Die Schwebespannung $\mathfrak{E}^*$ eines und desselben Pk bei verschiedenen Ladungen wurde nun von Millikan gemessen und die reziproken Werte von $\mathfrak{E}^*$, die bei ein und demselben Pk den Ladungen $e$ proportional sind (Proportionalitätsfaktor $mg$), bzw. die Differenzen derselben (Auffangen der Ladung eines Ions) ergaben die bekannten ganzzahligen Verhältnisse, aus denen Millikan zunächst auf die Existenz des Elektrons schloß: „Schärfere und gleichmäßigere ganzzahlige Beziehungen als hier haben wir aber auch in dem Zahlenmaterial nicht, das die Chemiker zum Beweise des Satzes von den multiplen Proportionen beibrachten — und auf diesen Satz stützt sich ja ihre atomistische Theorie der Materie“ [1]. Nun haben aber trotz des Satzes von den multiplen Proportionen manche Chemiker (Wi. Ostwald) noch immer die Atomtheorie für entbehrlich gehalten. Tatsächlich ist auch, um aus den ganzzahligen Verhältnissen der Ladungen eines und desselben Pk auf die Gleichheit des größten gemeinsamen Maßes der Ladungen verschiedener Pk, also die Existenz des Elektrons schließen zu können, die Voraussetzung der atomistischen Konstitution des Gases (Gleichheit der Ionenladungen) notwendig. Um die Größe der Elektronenladung zu bestimmen, macht Millikan zunächst die Voraussetzung, daß die Pk Kugeln von der Dichte des kompakten Materials seien:

$$mg = \tfrac{4}{3} a^3 \pi \sigma g \tag{I}$$

($a$ Radius des Pk, $\sigma$ Dichte des kompakten Materials). Für die Beweglichkeit wird der Ansatz gemacht:

$$B = \frac{1}{6 \pi \mu a} f\left(\frac{l}{a}\right). \tag{II}$$

---

[1]) R. A. Millikan, Das Elektron, übersetzt von K. Stöckl, 1922, S. 71.

Die Funktion $f$ hat den Charakter eines Korrektionsgliedes, und es muß für $l = 0$ oder $a \gg l$ $f = 1$ werden, da die Formel für die Beweglichkeit in Flüssigkeiten in die Stokessche Formel übergehen muß. Nun setzt Millikan (I) und (II) in (1) ein [dabei ist stillschweigend vorausgesetzt, daß der in (I) auftretende Radius $a_{I}$ gleich dem in (II) auftretenden $a_{II}$ sei], setzt näherungsweise $f = 1$ (was für große Pk gültig ist) und rechnet so (also nach der Stokesschen Formel) Näherungswerte $a_{St}$ und $e_{St}$ für Radius und Ladung. Durch mehrmaliges Umladen wird bei jedem Pk der Grad der Vielfachheit der Ladung bestimmt, und unter $e_{St}$ ist bereits das größte gemeinsame Maß der verschiedenen Ladungen verstanden. Durch Multiplikation von $(1)^{1/2}$ und (3) ergibt sich die Beziehung:

$$e_{St}^{2/3} = e^{2/3} \cdot f\left(\frac{l}{a}\right), \tag{5}$$

worin $e$ die Ladung des Elektrons bedeutet. Zunächst wird näherungsweise $a \doteq a_{St}$ gesetzt und für jeden Pk zu dem Werte $l/a_{St}$ als Abszisse der Wert $e_{St}^{2/3}$ als Ordinate aufgetragen. Jeder Pk liefert also einen Punkt. Es zeigt sich nun, daß alle Punkte in ein und derselben Kurve liegen, was nur der Fall sein kann, wenn $e$ für alle Pk denselben Wert hat. Damit ist eigentlich erst der Beweis für die Existenz des Elektrons geliefert (d. h. die ökonomischste Beschreibung der Tatsache, daß alle Pk in eine Kurve fallen, ist, daß $e$ für alle denselben Wert hat). Aus der Tatsache ferner, daß verschiedene Pk mit demselben $l/a_{St}$-Werte (kleine Pk bei hohem Gasdruck oder große Pk bei niedrigem Druck gemessen) denselben $e_{St}^{2/3}$-Wert liefern, wird geschlossen, daß die Annahme, daß das Korrektionsglied $f$ eine Funktion von $l/a$ sei, richtig ist. In einem großen Bereiche von $l/a$ zeigt sich ferner, daß die Kurve (5) geradlinig verläuft, (5) also in der Form:

$$e_{St}^{2/3} = e^{2/3}\left(1 + A\frac{l}{a}\right) \tag{6}$$

geschrieben werden kann. Ordinatenabschnitt und Neigung der Geraden liefern Näherungswerte für $e$ und $A$; mit Hilfe von $A$ können aus (1) wieder genauere Werte von $a$ gerechnet werden usf. Es ergab sich so schließlich der bekannte Wert für $e$ und ein Wert für $A$, der sehr gut mit dem gleichzeitig von Cunningham aus der kinetischen Gastheorie abgeleiteten übereinstimmte. Später wurde auch der nicht geradlinig

verlaufende Teil der Kurve berücksichtigt und in der Form des von Knudsen-Weber aus Schwingungsversuchen an Glaskugeln abgeleiteten Fallgesetzes approximiert:

$$f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + \frac{l}{a}\left(A + B\varepsilon^{-c\frac{a}{l}}\right).$$

Ehrenhaft stellte sich von vornherein auf den Standpunkt, daß bei der Bestimmung der Größe der Pk keine Voraussetzungen über die Ladung sowie über atomistische Struktur der Materie hinzugenommen werden sollen. Er rechnete daher ebenfalls unter der Voraussetzung (I) aus dem Stokes-Cunninghamschen oder dem Knudsen-Weberschen Fallgesetz Radius und Ladung seiner Pk und erhielt die bekannten Ladungsunterschreitungen. Selbstverständlich müßten die Millikanschen Pk so gerechnet Elektronen ergeben, da Millikan ja beide Fallgesetze bestätigt findet. Andererseits ist das Millikansche Verfahren bei den von Ehrenhaft gemessenen Pk nicht durchführbar, weil sich keine einheitliche Kurve ergeben würde.

Fällt ein Pk aus der Millikanschen Kurve heraus, so kann das heißen: 1. seine Ladung ist eine andere, 2. Voraussetzung (I) gilt nicht [d. h. der Pk hat entweder nicht Kugelgestalt oder seine Dichte ist eine andere als die des kompakten Materials, oder die Radien in (I) und (II) sind nicht dieselben], 3. das Fallgesetz ist ein anderes oder schließlich, mehrere dieser Ursachen wirken zusammen. Ehrenhaft bemerkte, daß man zwar durch Einsetzen einer abnorm kleinen Dichte als Hypothese ad hoc bei seinen Pk auf die Ladung des Elektrons kommen könne, nicht aber bei Beibehaltung der normalen Dichte durch Abänderung des Fallgesetzes; selbst das Stokessche Gesetz ergab Unterschreitungen.

Die Beweglichkeit $B$ kann noch durch eine andere Methode bestimmt werden, wenn auch nicht sehr genau, nämlich aus der Brownschen Bewegung des Pk. Aus der Tatsache, daß aus der Brownschen Bewegung stets Ladungen in der Größenordnung des Elektrons resultieren, folgerte bereits Millikan, daß Abweichungen von der Dichte die Ursache der Ladungsunterschreitungen seien. Da jedoch die Theorie der Brownschen Bewegung die kinetische Theorie der Materie zur Voraussetzung hat, legte Ehrenhaft konsequenterweise den Resultaten aus den Formeln für die Brownsche Bewegung wenig Gewicht bei.

Eine neue Beziehung ergab sich, als es Meyer und Gerlach gelang, einen und denselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken zu beobachten.

Setzt man nämlich (I) und (II) in (1) ein und bezeichnet mit dem Index 0 den Wert von $v$ bzw. von $v' = \frac{\partial v}{\partial l}$ für $l = 0$, so erhält man:

$$v = \frac{2g}{9\mu}\sigma a^2 . f\left(\frac{l}{a}\right) \quad \text{und daraus:} \quad v_0 = \frac{2g}{9\mu}\sigma a^2, \tag{7}$$

und durch Differentiation nach $l$:

$$v' = \frac{2g}{9\mu}\sigma a . f'\left(\frac{l}{a}\right) \quad \text{und daraus:} \quad v_0' = \frac{2g}{9\mu}\sigma a . A, \tag{8}$$

worin $A$ die Cunninghamsche Konstante, den Wert von $f'\left(\frac{l}{a}\right)$ für $l = 0$ bedeutet. Über $v_0$ bzw. $v_0'$ kann aber erst durch die Beobachtung desselben Pk bei mehr als einem Gasdruck etwas ausgesagt werden. Durch Elimination von $a$ aus (7) und (8) kann man durch geeignete Annahme des $A$ die mittlere Dichte des Pk berechnen [1]) bzw. durch geeignete Annahmen über $\sigma$ die Konstanten des Widerstandsgesetzes experimentell festlegen [2]). Die Elimination von $a$ liefert die Beziehung [3]):

$$A^2\sigma = \frac{9\mu}{2g}\frac{v_0'^2}{v_0} = \frac{9\mu}{2g}\frac{u_0'^2}{u_0}\,\mathfrak{E}^{*\,4}). \tag{9}$$

Der Wert von $A^2\sigma$ wurde so für eine Reihe von Materialien von R. Bär experimentell untersucht. Es zeigte sich, daß er bei Pk, die in der gewöhnlichen Weise berechnet Subelektronen ergeben würden, durchweg kleiner (oft viel kleiner) ist als der durch Einsetzen der bei der Ladungsberechnung verwendeten Größen $A$ und $\sigma$ (Dichte des kompakten Materials) resultierende. Ferner zeigt sich, daß auch bei ein und demselben Material die Werte von $A^2\sigma$ für verschiedene Pk durchaus nicht konstant, die Pk also individuell voneinander verschieden sind [5]). Bär deutet daher unter der Annahme der Gültigkeit des Fallgesetzes die zu kleinen $A^2\sigma$-Werte als Dichteunterschreitungen. Es darf dabei aber nicht vergessen werden, daß die Gleichung (9) noch unter der Voraussetzung abgeleitet ist, daß die in (I) und (II) auftretenden Werte von $a$ dieselben seien [6]).

---

[1]) Dies hat R. Bär für viele Materialien durchgeführt, siehe z. B. Ann. d. Phys. **67**, 157, 1922; **59**, 393, 1919.

[2]) J. Mattauch, Phys. ZS. **25**, 620, 1924, und ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.

[3]) Darauf, daß die Evakuierung nur das Produkt $A^2\sigma$ liefert, haben zuerst Ehrenhaft und Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920, hingewiesen.

[4]) Wie ich l. c. zeigen konnte, liefern aus experimentellen Gründen die $u$-Werte genauere Resultate als die $v$-Werte.

[5]) Siehe auch J. Mattauch, l. c., die Resultate an Hg-Pk.

[6]) Eine Unterscheidung dieser Radien hat auch L. Schiller, ZS. f. Phys. **14**, 6, 1923, getroffen.

Eine Differenz dieser Radien bei nicht exakter Kugeloberfläche[1]) oder adhärienden Gasschichten wäre wohl möglich.

Durch Verwendung der so errechneten Dichte konnte Bär zwar zeigen, daß sich die Ladungen durchweg stark erhöhen, nicht aber daß sie

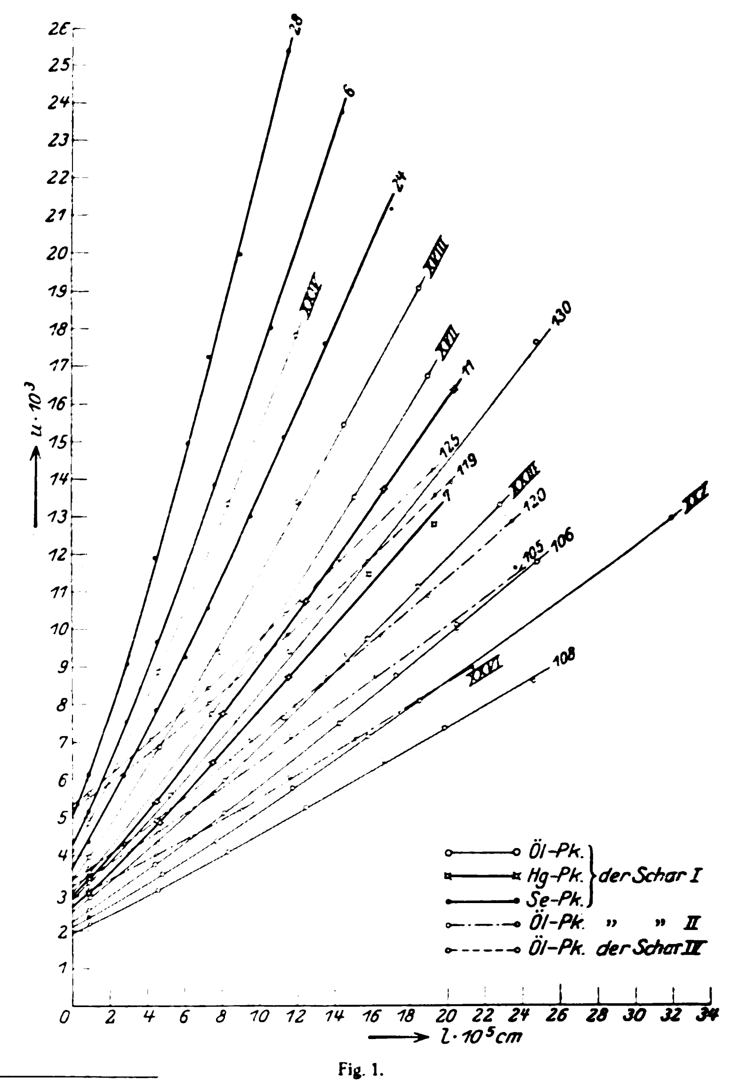



Fig. 1.

[1]) In ähnlichem Sinne faßt wohl auch R. Bär die Dichteunterschreitungen auf, s. l. c. S. 395: „ergibt sich ... eine von der wirklichen Dichte abweichende kleinere scheinbare Dichte, so hat man dies als Beweis für die Abweichung der Teilchenform von der Kugelgestalt bzw. für eine schwammartige Struktur der Partikel anzusehen".





Daß die obige dreikonstantige Formel auch besser die Messungsergebnisse wiedergeben wird, erhellt schon aus diesem Umstande, daß sie der leichten, aus der Fig. 3 bereits ersichtlichen Krümmung nach oben gerecht wird. Die Ausgleichsrechnung wurde hier auf folgende Weise durchgeführt. Es wurden zunächst Näherungswerte für die drei Konstanten $A$, $D$, $C$ in die Formel (9) eingesetzt. Dadurch wurde das Problem auf Lösung linearer Gleichungen nach der Gaußschen Methode zurückgeführt. Es ergeben sich soviel lineare Gleichungen, als Punkte in der Fig. 3 vorhanden sind. Die so erhaltenen korrigierten Konstanten werden dann wieder in die Gleichung (9) eingesetzt und die Radien der Pk. nach dem Newtonschen Näherungsverfahren berechnet. So ergibt sich das Resultat, das die Tabelle 2 wiedergibt.

Tabelle 2.

$A = 0,943;\ D = 0,169;\ C = 1,54.$

| Pk.-Nr. | 27 | 32 | 46 | 45 | 44 | 29 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a \cdot 10^5$ cm . . . | 1,962 | 2,470 | 2,176 | 3,574 | 3,650 | 3,789 | 4,212 |

Somit wird:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(0,943 + 0,169\, e^{-1,54\frac{a}{l}}\right)\right]. \tag{10}$$

Vergleichen wir nun dieses Resultat, das in der obigen Tabelle angegeben ist, mit dem aus dem linearen Ausgleich gewonnenen, so sehen wir, daß der Unterschied in den Werten für die nach beiden Arten berechneten Radien höchstens 3 Proz. ausmacht und im Mittel 1 Proz. nicht übersteigt. Man kann demnach mit genügender Annäherung die Größe so kleiner Pk. nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze berechnen, wie dies bisher geschehen ist.

§ 5. **Die Ladungen an mit $K_4Hg_2J_4$ gesättigten Tröpfchen.** Mit dem nun unabhängig von der Frage über die Existenz des Elektrons ermittelten Widerstandsgesetze, das über die Größe und das Gewicht der Pk. keinen Zweifel mehr obwalten läßt, kann man die Ladungen der Pk. genau berechnen. In der Tabelle 3 sind dieselben, gerechnet nach der einkonstantigen und dreikonstantigen Beziehung für die Beweglichkeit, zum Vergleiche angegeben.

Tabelle 3.

| Pk.-Nr. | 27 | 32 | 46 | 45 | 44 | 29 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $e_{lin} \cdot 10^{10}$ elst. E. | 4,171 | 3,586 | 3,614 | 5.048 | 4,987 | 23,865 | 9,755 |
| $e_{exp} \cdot 10^{10}$ elst. E. | 4,344 | 3,821 | 3,750 | 5,117 | 4,880 | 22,820 | 10,264 |

Tabelle 1.

| Pk.-Nr. | $v \cdot 10^3$ | $v_0 \cdot 10^3$ | $\beta$ | $a \cdot 10^5$ | $A$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 27 | 2,032 | 1,338 | 68,72 | 1,92 | 0,98 | 4 |
| 32 | 3,012 | 2,108 | 94,80 | 2,42 | 1,08 | 6 |
| 46 | 3,277 | 1,665 | 88,83 | 2,15 | 1,14 | 4 |
| 45 | 5,756 | 4,561 | 126,38 | 3,55 | 0,98 | 2 |
| 44 | 5,972 | 4,870 | 134,36 | 3,67 | 1,01 | 5 |
| 29 | 6,398 | 5,533 | 122,95 | 3,92 | 0,87 | 6 |
| 25 | 7,777 | 6,180 | 136,48 | 4,14 | 0,91 | 3 |

Pk. ein gemeinsames Widerstandsgesetz vorhanden ist. Dies zeigt in der Tat Fig. 3, in der alle Punkte des Diagramms (2) mittels der Beziehung:

$$\frac{v}{v_0} = f\left(\frac{l}{a}\right), \tag{6}$$

oder nach (3):

$$\frac{v}{v_0} = 1 + A\,\frac{l}{a} \tag{7}$$

auf eine gemeinsame Kurve gebracht wurden. Hier gibt die Neigung der Geraden (7) die gemeinsame Konstante $A$, die ebenfalls zunächst durch linearen Ausgleich gewonnen wurde und den Wert 1,04 ergab. Der größte der gemessenen Pk. hatte den Radius etwa $4 \cdot 10^{-5}$ cm, der kleinste etwa $1{,}9 \cdot 10^{-5}$ cm. Also auch in dieser Größenordnung behält das Widerstandsgesetz, dessen Gültigkeit bisher nur für größere Kugeln festgestellt war, seine Gültigkeit.

§ 4. II. Exponentielles Widerstandsgesetz. Bekanntlich haben schon M. Knudsen und S. Weber[1]) durch Schwingungsversuche großer Kugeln im Gas die Beweglichkeit derselben empirisch in folgender Form bestimmt:

$$B = \frac{1}{6\,\pi\,\mu\,a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + D \cdot e^{-c\frac{a}{l}}\right)\right], \tag{8}$$

auf die F. Ehrenhaft in seiner Abhandlung wieder Bezug genommen hat[2]). Es fragt sich nun, ob diese Gesetzmäßigkeit auch für unsere Flüssigkeitskugeln, die an der Grenze der äußersten Sichtbarkeit liegen, aufrechtzuerhalten ist. Zu dem Zwecke wird $B$ in der Form (8) angesetzt. Daraus ergibt sich eine Beziehung zwischen $\frac{v}{v_0}$ und $\frac{l}{a}$:

$$\frac{v}{v_0} = 1 + \frac{l}{a}\left(A + D \cdot e^{-c\frac{a}{l}}\right). \tag{9}$$

[1]) M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. 36, 981, 1911.
[2]) F. Ehrenhaft, Phil. Mag. (5) 49, 640, 1925.

geschrieben werden, wobei

$$v_0 = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu} \cdot a^2$$

und

$$\beta = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\mu} \cdot A a$$

ist [1]).

Daraus wird, für jeden Tropfen getrennt, der Ordinatenabschnitt $v_0$ und die Neigung der Geraden $\beta$ mittels der Methode kleinster Quadrate

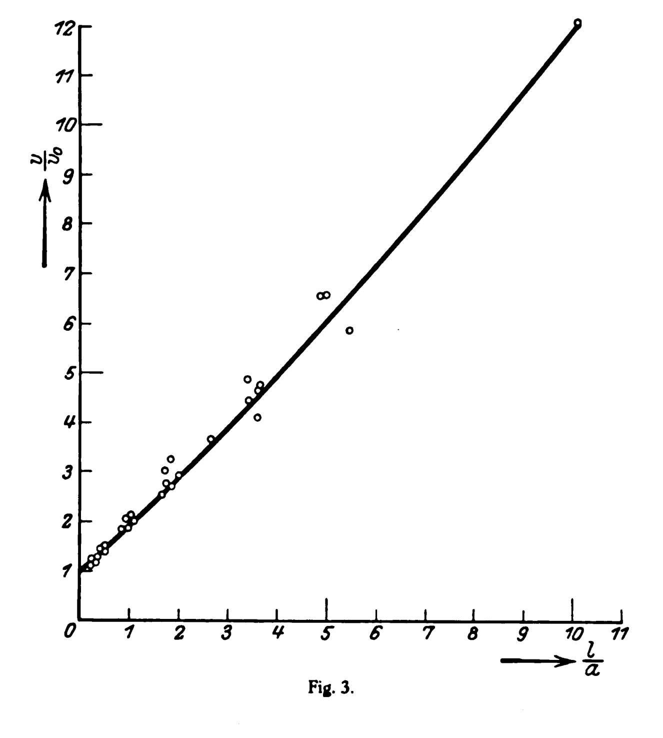



Fig. 3.

bestimmt. Es ergeben sich soviel Gleichungen (5) für jeden Tropfen, als Punkte auf jeder Geraden liegen. Der Ausdruck für $v_0$ liefert uns unter Voraussetzung der Dichte den Radius des Pk., der für $\beta$ die Konstante $A$ des Widerstandsgesetzes.

Die entsprechenden Werte gibt Tabelle 1 an. Die Konstanten $A$, die für jeden Pk. getrennt bestimmt wurden, liegen alle im Intervall 0,9 bis 1,1, also in den theoretischen Grenzen mit verhältnismäßig kleinen Abweichungen. Es liegt nun die Annahme nahe, daß für alle

[1]) Vgl. R. Bär und F. Luchsinger, Phys. ZS. **22**, 225, 1921.

die in der Fig. 3 abgebildet ist. Damit ist der Beweis erbracht, daß alle Pk. eine einheitliche Dichte haben und daß die Messungen durch ein einheitliches Widerstandsgesetz dargestellt werden können [1]).

§ 3. Art der Berechnung: I. Lineares Widerstandsgesetz. Es ist nun mehrfach erwiesen [2]), daß die Geschwindigkeit kleiner Kugeln im widerstehenden Mittel der wirkenden Kraft proportional ist:

$$v = B \, . \, P. \tag{1}$$

Für die Bestimmung der Proportionalitätskonstante $B$ gibt die Hydrodynamik Anhaltspunkte. Es wäre das Stokessche Gesetz heranzuziehen, wobei $B$ in der Form:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} \cdot f\left(\frac{l}{a}\right) \tag{2}$$

eingesetzt wird, mit der weiteren Bedingung, daß die Funktion $f\left(\frac{l}{a}\right)$ für unendlich kleine Werte von $\frac{l}{a}$ gleich 1 wird und so das für Flüssigkeiten geltende Stokessche Gesetz liefert. Schon aus der Fig. 2 ersieht man, daß die Druckabhängigkeit ungefähr eine lineare ist. Es wird demnach die Funktion zunächst linear in der Form:

$$f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + A\,\frac{l}{a} \tag{3}$$

angesetzt. Dies ergibt in Verbindung mit (1) und (2) das von Cunningham [3]) theoretisch berechnete korrigierte Stokessche Gesetz. Und zwar ist:

$$v = B \, . \, mg, \tag{1a}$$

oder nach (2):

$$v = \frac{1}{6\pi\mu a} \cdot \frac{4}{3}\,\pi a^3 \sigma g \, . \, f\left(\frac{l}{a}\right), \tag{2a}$$

und schließlich nach (3):

$$v = \frac{2}{9}\,\frac{\sigma g}{\mu} \cdot a^2 \left(1 + A\,\frac{l}{a}\right). \tag{4}$$

Dies kann in der Form:

$$v = v_0 + \beta l \tag{5}$$

---

[1]) Das Rechenverfahren ist zwangsläufig dasselbe, wie das der vorzitierten Mattauchschen Abhandlung betreffend Öltropfen der Größen 3,5 bis $11 \, . \, 10^{-5}$ cm.

[2]) F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **68**, 782, 1920; Yu Chen Yang, Ann. d. Phys. **76**, 333, 1925.

[3]) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 357, 1910.

Mißt man nun die Fallgeschwindigkeiten desselben Pk. bei verschiedenen Drucken, indem man ihn nach jeder Messung durch das elektrische Feld wieder in die Höhe zieht, so bekommt man eine empirische Relation zwischen den Fallgeschwindigkeiten und den ihnen entsprechenden Gasdrucken. Man ersieht aus der Fig. 2, in der als Abszisse die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle $l$, die dem Drucke um-

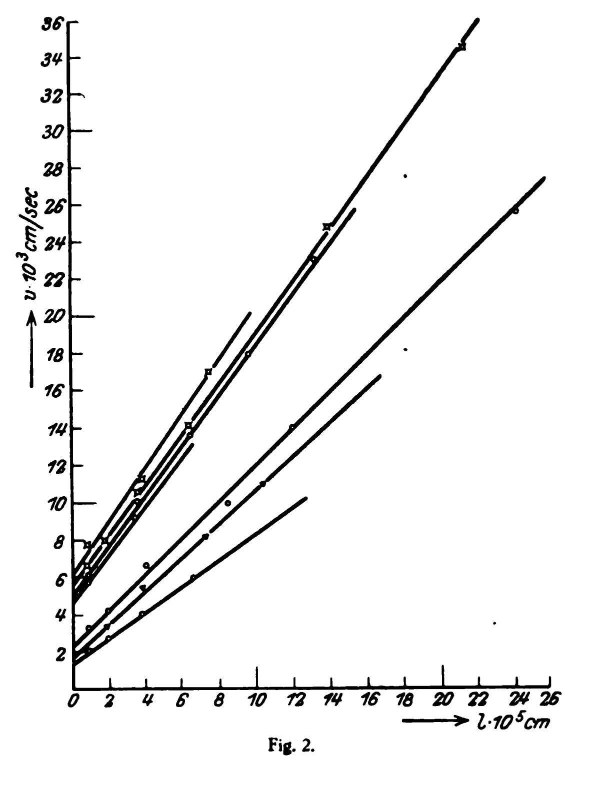



Fig. 2.

gekehrt proportional ist, als Ordinate die Fallgeschwindigkeiten aufgetragen sind, daß die Fallgeschwindigkeiten mit abnehmendem Drucke zunehmen. Diese Figur beweist ebenfalls, daß es sich um verschieden große Tröpfchen gleicher Dichte handelt. Denn wäre dies nicht der Fall, so müßten die Kurven (Geraden) einander schneiden. Die Geraden aber, die die Abhängigkeit der Fallgeschwindigkeit vom Druck darstellen, bilden eine Kurvenschar, deren Parameter der Radius $a$ ist. Bilden wir nun die Funktion $\frac{v}{v_0} = f\left(\frac{l}{a}\right)$ ($v_0$ = Achsenabschnitt in der Fig. 2), so fallen alle Punkte dieses Diagramms auf eine einzige Kurve,





macht werden können. Zweitens verdampfen sie. Zudem ist ihre gleichförmige Fallgeschwindigkeit im widerstehenden Mittel (Gas) wegen des geringen spezifischen Gewichtes so klein, daß die Versuche wenig Aussicht auf Erfolg haben können: denn die Vertikalkomponente der Brownschen Bewegung würde in diesem Falle störend empfunden werden. Man ist also zunächst auf Hg beschränkt. Die durch Verdampfen, Zerstäuben usw. hergestellten Quecksilbertröpfchen haben ein sehr großes Reflexionsvermögen und fallen genügend rasch. Die zweite Bedingung, die Konstanz der Masse, ist aber auch bei diesen Pk. noch nicht geklärt.

Durch einen Kunstgriff gelingt es, diese Schwierigkeit zu beheben. Bei einer der schwersten, schwerverdampfenden Flüssigkeiten, der so-

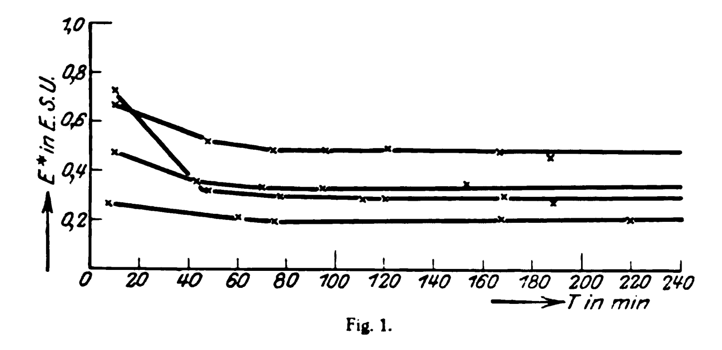



Fig. 1.

genannten Thouletschen Lösung [1]), zeigte es sich, daß alle Tröpfchen, wenn man das Gas um den Pk. bis zu einem Unterdruck von etwa 200 mm Hg zum ersten Male entfernt hatte, etwas verdampften, und daß sie dann von diesem Sättigungszustande an, dessen Erreichen etwa 40 Minuten erforderte, für die Dauer der Beobachtung (2 bis 3 Stunden) konstant blieben. Auch wenn der Druck um den Pk. wieder bis auf 1 Atm. gesteigert wurde, behielten die Pk. ihre beim ersten Unterdruck angenommene Masse. Vorstehende Fig. 1 gibt ein Bild der Verdampfung, aus dem man das oben beschriebene Verhalten der Pk. ersehen kann. Als Abszisse ist hier die Zeit der Beobachtung angegeben, als Ordinate eine Größe, die der Masse direkt proportional ist [2]). Die letzten Punkte entsprechen dem jeweiligen zweiten Atmosphärendruck.

---

[1]) Es wurde eine nahezu gesättigte Lösung von Kaliumquecksilberjodid vom spezifischen Gewicht 3.012 hergestellt. Diese wurde sodann in trockener Luft zerstäubt.

[2]) Diese Größe, die sogenannte Schwebespannung $E^*$, ist gleich $\frac{mg}{e}$, d. i. Gewicht des Pk. geteilt durch seine Ladung.

mitteln empirisch die Beweglichkeit der Teilchen und sodann deren Radius $a$ und Ladung $e$.

Diese Voraussetzung teilt, wie schon die ersten Messungen gezeigt haben, die Substanzen, die nach unserer Methode untersucht werden, in zwei Gruppen. Erstens in jene, bei welchen an allen Pk. die Gültigkeit des theoretisch berechneten Widerstandsgesetzes mit der Annahme der regulären Dichte und der einheitlichen Form verträglich ist, und zweitens in jene, wo die Annahme der regulären Dichte mit dem von der Theorie geforderten Widerstandsgesetz [1]) zunächst unverträglich scheint. Der strenge Verteidiger oder Kritiker des Elementarquantums der Elektrizität, also auch wir, wird also zunächst nur solche Ladungen als beweiskräftig erklären, die in die erste Gruppe fallen. Tatsächlich haben nun Versuche am Öl (J. Mattauch) reguläres Widerstandsgesetz bei regulärer Dichte des Öles ergeben. Dabei hat J. Mattauch [2]) keine Unterschreitungen des Elementarquantums gefunden. Allerdings waren solche auch nicht zu erwarten, denn die kleinsten Pk. des Öles, die dabei zur Untersuchung kamen, hatten einen Radius $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm. Auch genügt es nicht, den Ladungszustand am Öl allein zu untersuchen, sondern es wird notwendig sein, andere zerstäubte Flüssigkeitströpfchen heranzuziehen, um die allfällige Universalität der Elementarladung beweisen zu können. Dies wollen wir im ersten Teile der Abhandlung tun und dabei darauf den besonderen Wert legen, daß wir Flüssigkeitströpfchen kleiner Kapazität (Radien) erreichen.

Im zweiten Teile wollen wir uns mit den kolloidalen Metallen befassen und diese, da sie anscheinend Irregularitäten aufweisen, einer näheren Untersuchung unterziehen.

§ 2. Methode der Größenbestimmung. Zwei Umstände verhinderten es bisher, ein Widerstandsgesetz in der Größenordnung unterhalb $3 \cdot 10^{-5}$ cm empirisch aufzustellen. Erstens die Schwierigkeit in der Auswahl eines geeigneten Versuchmaterials. Man wäre da vor allem auf Flüssigkeiten verwiesen. Alle Flüssigkeiten, mit Ausnahme von Quecksilber, sind aber durchsichtig, so daß sie in diesem feinen Verteilungszustande im Dunkelfelde nicht mehr gut sichtbar ge-

---

[1]) Bezüglich der theoretischen Literatur betreffend die ein- und drei konstantige Beziehung für die Beweglichkeit sei auf die folgenden Abhandlungen verwiesen: P. Langevin, Ann. chim. phys. **5**, 266, 1905; E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 357, 1910; F. Zerner, Phys. ZS. **20**, 546, 1919; P. Lenard, Ann. d. Phys. **61**, 672, 1920; J. v. Weyssenhoff, Ann. d. Phys. **62**, 1, 1920; P. S. Epstein, Phys. Rev. **23**, 710, 1924; Th. Sexl, Phys. ZS. **26**, 305, 1925.

[2]) J. Mattauch. ZS. f. Phys. **32**, 439, 1925.





kommen. Ehrenhaft hatte seinerzeit gefolgert, daß die Unterschreitungen des Elementarquantums der Elektrizität hauptsächlich an Probekörpern (Pk.) unterhalb der Kapazität $3 \cdot 10^{-5}$ cm auftreten[1]).

Wollte man diese Ladungen, kleiner als das Elektron, nicht als reell ansehen, so mußte man nach Ehrenhaft sich entweder mit der Ungültigkeit der Beziehung für die Beweglichkeit so kleiner Kugeln im Gase abfinden, oder man mußte die paradoxe Annahme machen, daß die Dichte dieser Probekörper nicht die des kompakten Materials wäre[2]). Bei Pt solle sich diese bis 0,2 erniedrigen[3]).

Neues Licht wurde auf diese Frage geworfen, als die durch E. Meyer und W. Gerlach[4]) zuerst an einem großen Kondensator in Anwendung gebrachte Evakuierungstechnik im hiesigen Laboratorium so ausgebaut war, daß es gelang, ein und denselben Pk. bei verschiedenen Gasdrucken in einem kleinen Kondensator zu beobachten. Denn dadurch ist, wie Ehrenhaft am Naturforschertage in Jena[5]) auseinandergesetzt hat, die Möglichkeit gegeben, die Beziehung für die Beweglichkeit rein empirisch ohne jede Relation und Voraussetzung über Existenz oder Nichtexistenz des Elementarquantums der Elektrizität zu finden. Allerdings ist das Problem auch in diesem Falle nicht aller Voraussetzungen bar, denn wie in der Folge gezeigt werden wird, enthalten die dem Evakuationsverfahren entspringenden Versuchsdaten insoweit noch eine Unbestimmtheit, als sich nur drei unabhängige Bestimmungsgleichungen mit vier Unbekannten ergeben[6]). Als Unbekannte sind in diesem Falle zu betrachten: 1. die Konstanten des Widerstandsgesetzes $A$ $(C—D)$, 2. der Radius $a$, 3. die Dichte $\sigma$, 4. die Ladung $e$. An der Kugelgestalt von Tropfen und, wie wir weiter unten zeigen werden, von Einzelteilchen verschiedener fester Substanzen (Selen, Metalle) kann man nicht zweifeln, um so mehr, als die Kugelgestalt an noch kleineren Teilchen durch Mikrophotographien mit ultraviolettem Lichte nachgewiesen wird, als jene, welche wir zur Beweisführung heranziehen.

Man muß somit eine Annahme über die eine von diesen vier Größen machen, um die Absolutwerte der drei anderen bestimmen zu können. Nehmen wir zunächst die Dichte des kompakten Materials an und er-

---

1) Phys. ZS. **12**, 103, 1911.
2) Ebenda **12**, 268, 1911.
3) R. Bär, Naturwiss. **10**, 348, 1922.
4) E. Meyer und W. Gerlach, Elster u. Geitel-Festschrift S. 196, 1915.
5) Phys. ZS. **22**, 617, 1921.
6) Th. Sexl, Wien. Ber. **132** [2a], 139, 1923; ZS. f. Phys. **16**, 35, 1923.






# Größen-, Gewichts- und Ladungsbestimmung submikroskopischer einzelner Kugeln der Radiengrößen: $4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $5 \cdot 10^{-6}$ cm.

(Mit reeller Abbildung submikroskopischer Teilchen durch das ultraviolette Licht.)

Von **F. Ehrenhaft** und **E. Wasser** in Wien.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 24. April 1926.)

Die Möglichkeit, denselben Probekörper bei der Einzelteilchenmethode nach Ehrenhaft und Millikan bei verschiedenen Gasdrucken beobachten zu können, gestattet bekanntlich die experimentelle Ermittlung der Widerstandsgesetze für die Fallbewegung kleiner Kugeln im Gas (deren Beweglichkeitsbestimmung), somit deren Größenbestimmung und sodann unabhängig von dieser Frage die Bestimmung der Ladung der einzelnen Probekörper. Im nachfolgenden wird dieses Verfahren für kleine Tröpfchen hoher Dichte der wässerigen Lösungen von Kaliumquecksilberjodid und Bariumquecksilberjodid, also an Tröpfchen der Größen $3 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm durchgeführt. Für diese ergibt sich ganz ebenso ein reguläres Widerstandsgesetz wie für die großen Öltröpfchen Aber auch aus den Messungen an durch Verdampfung erzeugten kleinen Selenkugeln folgt dasselbe Widerstandsgesetz. In allen diesen Fällen erhält man die richtigen Konstanten des Widerstandsgesetzes bei regulärer Dichte des Materials. Die aus den Versuchsdaten direkt berechneten Ladungen der Probekörper ergeben Unterschreitungen des sogenannten Elementarquantums bis zum halben Werte desselben. Gegen diese können also die bisherigen Einwände nicht vorgebracht werden. In anderen Fällen, z. B. bei kolloidalem Golde, ergibt das Evakuierungsverfahren, das bekanntlich bloß das Produkt $A^2 \sigma$, also des Quadrates der Konstanten des Widerstandsgesetzes in die Dichte gibt, für die Einzelteilchen zu kleine Werte; optische Gründe lassen vermuten, daß die kolloidalen Goldteilchen wesentlich kleiner sind als die vorerwähnten Tröpfchen, und sämtlich in der Größenordnung $10^{-6}$ cm liegen. Es wird nun die Konstruktion einer Vorrichtung angegeben, mit der es gelingt, einzelne Teilchen der Größenordnung $10^{-5}$ cm bis — $10^{-6}$ cm, nachdem sie im Ehrenhaftschen Kondensator der Messung unterzogen wurden, herauszufangen und sodann unter Verwendung der äußersten optischen Hilfsmittel zu mikrophotographieren. Die Ultraviolettphotographien äußerster Auflösung von kugelförmigem Golde und Selenkörperchen, ausgeführt mit der Köhlerschen Optik, sind nicht kugelförmigen Teilchen gegenübergestellt. Da im Falle der kolloidalen Metalle nun die Entscheidung zu fällen ist, ob das Widerstandsgesetz in der Größenordnung $10^{-6}$ cm anders lautet, oder ob unter Umständen an kolloidalen Metallen Anomalien auftreten, wird ein neuer Weg eingeschlagen, um die der Evakuierungsmethode noch anhaftende Unbestimmtheit zu beheben. Es wurde ein und derselbe Probekörper außer den bisherigen Messungen noch der Messung im magnetischen Felde unterzogen. Dabei ergibt sich noch das Resultat, daß die Faradayschen Fundamentalversuche bis in die kolloidale Größenordnung hinein ihre Gültigkeit bewahren.

§ 1. Einleitung. Die Frage über die Existenz von Ladungen an einzelnen Probekörpern, die kleiner sind als das Elementarquantum der Elektrizität, ist in der letzten Zeit weniger denn je zur Ruhe ge-






worin $f\left(\frac{l}{a}\right)$ die Rolle eines Korrektionsgliedes hat, wie Mattauch dies selbst angibt, ist $u$ eine Funktion von $\frac{e}{a}$. Tatsächlich ersieht man aus der folgenden Abhandlung das häufige Vorhandensein von kleinen Ladungen an Pk. richtiger Dichte, für welche die Gültigkeit des regulären Beweglichkeitsgesetzes auf dieselbe Weise wie für Öltröpfchen erwiesen ist. (Beispielsweise gesättigte Tröpchen von Kaliumquecksilberjodid, Bariumquecksilberjodid.)

Neuerdings hat Herbert Daecke[1]) mit Hilfe des Korrelationskoeffizienten, also durch mathematisch statistische Untersuchung, an den Serien der Ladungsmessungen der Berliner Schule die Abhängigkeit der Ladung vom Radius am Einzelteichen nachgewiesen.

4. Weil die Teilung der Ladung nach sogenannten kleinsten Ladungen, insbesondere auch an den Metallen eine vollkommen willkürliche ist. Man muß z. B. die Ladung eines sehr kleinen kolloidalen Goldteilchens noch durch sehr große Zahlen teilen, um seine Kurve irgendwie in die Kurvenschar einzufügen. Dabei muß man der Beziehung (1) entsprechend den Pk. oft einen fünfmal größeren Radius zuschreiben als ihm wirklich zukommt.

5. Weil Herr Mattauch das von ihm gemessene Material bisher nur auszugsweise verwendet hat und somit eine gewisse Auswahl getroffen hat, welche der Sachlage klarerweise nicht gerecht werden kann.

Insoweit die Evakuationsmethode also reguläre Dichten bei regulärem Widerstandsgesetz ergibt, scheint mir das Problem zu einem gewissen Abschluß gebracht. Man erhält auch hier unter regulären Verhältnissen Ladungen, die kleiner sind als das Elementarquantum der Elektrizität.

In jenen Fällen, in welchen man das erwartete oder reguläre Widerstandsgesetz mit der Evakuationsmethode nicht erhält, ist die den Problemen noch anhaftende Unbestimmtheit aber durch die Erörterungen Mattauchs nicht behoben worden. Es wurde versucht, diese Klärung im nachfolgenden herbeizuführen.

Wien, Universität, III. Physikalisches Institut.

[1]) H. Daecke, ZS. f. Phys. **86**, 143, 1926.

trachtungsweise folgt unmittelbar, daß an vielen einzelnen Pk. des Selens die Elektronenladung mit dem richtigen Widerstandsgesetz unverträglich ist.

Damit ist aber auch der Hinweis zur weiteren Erörterung der Frage gegeben. Der richtige Weg ist an den von Mattauch neuerdings gemessenen Selenprobekörpern derselbe, den er an den größeren Öltropfen bereits gegangen ist. Es ist gar kein Grund vorhanden, diesen Weg an den kleineren Selenteilchen nicht zu betreten, es wäre denn, daß man diesen Weg deshalb für unrichtig hält, weil er ersichtlicherweise auf Ladungen führt, die kleiner sind als das sogenannte Elementarquantum der Elektrizität.

Es ist also auch hier unter Heranziehung aller ausreichenden Messungen das Widerstandsgesetz der Selenkügelchen durch Beobachtung der Fallgeschwindigkeit derselben bei verschiedenen Gasdrucken empirisch mittels der Methode der kleinsten Quadrate zu ermitteln und erst dann die Ladung der Pk. auszurechnen (vgl. nachfolgende Abhandlung, in welcher auf das aus den Mattauchschen Messungen auf vorangedeutetem Wege folgende Widerstandsgesetz hingewiesen wird.) Aber auch in jenen Fällen, wo ein einheitliches oder das erwartete Widerstandsgesetz nicht resultieren sollte, wären zu weiteren Klärung der Frage von der Voraussetzung der Elektronenladung unabhängige Wege zu betreten.

3. Weil Herr Mattauch eine sehr wesentliche und das vorliegende Problem bestimmende Tatsache außer acht gelassen hat. Herr Mattauch argumentiert wie folgt. Die Kurvenschar beweist, daß in der Beziehung $u = eB(l, a)$ entweder die Beweglichkeit von der Ladung der Pk. abhängig ist oder $e$ eine konstante Größe und $B$ allein eine Funktion von $(l, a)$ wäre. Da nach den Versuchen von Ehrenhaft und den Versuchen von Millikan aber die Beweglichkeit von der Ladung nicht abhängt, müsse die Elektronenladung konstant sein.

Dabei übersah er, daß durch die Versuche wohl nachgewiesen ist, daß die Beweglichkeit davon unabhängig ist, ob der Pk. geladen ist oder nicht; dagegen ist durch die Versuche nicht ausgeschlossen, daß die Ladung von der Beweglichkeit (Kapazität, Radius) abhängig ist, die in erster Näherung $\frac{1}{a}$ proportional ist. Im Gegenteil, der Kernpunkt meiner Argumentation seit 17 Jahren ist darin gelegen, daß kleinere Ladungen im allgemeinen an Körpern kleinerer Kapazität unter $3 \cdot 10^{-5}$ cm, also an Pk. größerer Beweglichkeit vorkommen. Denn in

$$u = eB = \frac{e}{a} \frac{1}{6\pi\mu} f\left(\frac{l}{a}\right), \tag{1}$$

seine ganze Argumentation gestützt ist, keine eindeutig einparametrige ist; der gewählte logarithmische Maßstab wird größeren Abweichungen sowohl in den Konstanten $A$, $C$, $D$ des Widerstandsgesetzes, die sich in der Krümmung der Kurven kundgeben müssen, wie in den Ladungen der Probekörper, die insbesondere bei Pk. kleiner Kapazität zu ungenaue Achsenabschnitte liefern, infolge der Verzerrung nicht gerecht. Trägt man beispielsweise einige Pk. linear auf, damit die Schnittpunkte leichter gesehen werden, so erhält man Fig. 1[1]).

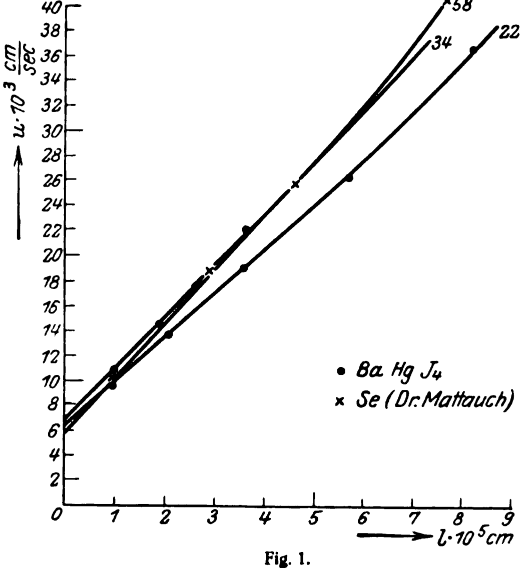



Fig. 1.

2. Weil die angeblichen Grenzen der Genauigkeit des Maßstabes von 10 Proz. sowohl in der Ladung des sogenannten Elementarquantums sowie in den Konstanten $A$, $C$, $D$ viel zu niedrig angegeben sind.

Zieht man zur Berechnung des Widerstandsgesetzes nach Mattauch die Gleichungen $e B_1 = u_1$, $e B_2 = u_2$ heran, so sind dies zwei Gleichungen mit drei unbekannten Größen [$e$, $a$, $A$, ($C$, $D$,)]. Setzt man die Elektronenladung $e$ als konstant voraus, wie dies Mattauch tut, so erhält man für die Konstante des Widerstandsgesetzes Werte $A = 2$, die also weit außerhalb der statthaften Grenzen liegen. Setzt man andererseits die richtigen $A$ voraus, so erhält man Ladungen bis zum halben Elementarquantum, woraus ersichtlich ist, daß die Abweichungen nahezu 100 Proz. betragen. Dementsprechend sind auch die Quotienten $e/A$ nicht annähernd konstant, wie Herr Mattauch meint, sondern sie schwanken an seinen eigenen Messungen um mehr als 100 Proz. (z. B. für Selen Pk. Nr. 58, 28, 56, 14 betragen die $e/A$: 2,592, 5,042, 3,698, 4,780). Aus dieser Be-

---

[1]) In Fig. 1 schneidet z. B. ein von Dr. Mattauch gemessenes Selenteilchen (Nr. 58) zwei Tröpfchen einer konzentrierten Lösung von Bariumquecksilberjodid (Nr. 22 und 34) unter steilerem Winkel.

# Bemerkungen zu Herrn Mattauchs Arbeit zur Frage nach der Existenz von Subelektronen.

Von **F. Ehrenhaft** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. April 1926.)

Mattauch zieht zur Diskussion der Ehrenhaft-Millikanschen Methode der Ladungsbestimmung kleiner Teilchen die Kurvenschar

$$u = e\,B(a, l) = \frac{v_f + v_s}{E}$$

heran. Die von ihm gezogenen Schlußfolgerungen sind unrichtig: 1. Weil diese Kurvenschar keine eindeutig einparametrige ist. Würde er seine gesamten Messungen zur Diskussion heranziehen, so ergeben sich Durchkreuzungen der Kurven. 2. Weil die angeblichen Grenzen der Genauigkeit des Maßstabes von 10 Proz. viel zu niedrig angegeben sind; es gibt Abweichungen in den Ladungen von 100 Proz., also bis zur Hälfte des Elementarquantums. 3. Weil Herr Mattauch übersah, daß durch die Versuche wohl nachgewiesen ist, daß die Beweglichkeit davon unabhängig ist, ob der Probekörper geladen ist oder nicht; dagegen ist durch die Versuche nicht ausgeschlossen, daß die Ladung von der Beweglichkeit (Kapazität, Radius) abhängig ist. Darin liegt aber der Kernpunkt des Problems, da kleinere Ladungen als das Elementarquantum vorwiegend an Probekörpern kleiner Kapazität (unter $3 \cdot 10^{-5}$ cm) vorkommen. 4. Weil die Teilung der Ladung nach sogenannten kleinsten Ladungen, insbesondere an den Metallen eine vollkommen willkürliche ist, schließlich 5. weil das von ihm gemessene Material nur auszugsweise verwendet wurde, so daß die Sachlage damit nicht geklärt worden ist.

Herr Mattauch, Assistent an meinem Institut, hat mir die bezogene Abhandlung, zu welcher die Messungen an dem von mir geleiteten Institut behufs Ermittlung eines Widerstandsgesetzes für die Fallbewegung kleiner Kugeln im Gase an drei verschiedenen Substanzen unabhängig von der Frage der elektrischen Ladungen derselben und über meine Anregung ausgeführt wurden, so unmittelbar vor seiner Abreise nach Pasadena, wohin er ein „International Educationboard" Stipendium erhalten hat, zur Kenntnis gebracht, daß ich nicht mehr Gelegenheit nehmen konnte, mich mit ihm persönlich über jene Folgerungen auseinanderzusetzen, in welchen ich nicht einer Meinung mit ihm bin und die ich für irrig halte. Indem ich dies hier nachhole, beschränke ich mich an dieser Stelle bloß des Wichtigsten Erwähnung zu tun und verweise gleichzeitig auf die nachfolgende Abhandlung „Größen-, Gewichts- und Ladungsbestimmung einzelner submikroskopischer Körper der Größenordnung $4 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ cm usw.", sowie auf meine in den Comptes rendus in Paris im Drucke befindliche Abhandlung.

Ich halte die Schlußfolgerungen für unrichtig. 1. Weil die von Mattauch herangezogene Kurvenschar der $u - l$ Werte, auf welche

keinen Fall kann man aber aus (9) für Pk, die abnorm kleine $A^2\sigma$-Werte liefern, die unter Voraussetzung der normalen Dichte errechneten kleinen $A$-, $a$- und $e$-Werte als reell ansehen, solange die $u-l$-Kurven dieser Pk in die Schar der Fig. 2 fallen, da sonst $A$ von $e$ abhängen müßte, was der Voraussetzung eben dieser Rechnung, die zu den kleinen Werten führt, widerspricht. Die Kurve jedes Pk mit kleinerem Radius $a$ als $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm müßte oberhalb der Kurve des Hg-Pk Nr. 24 in Fig. 2 verlaufen, und die Kurve jedes Pk mit einer kleineren Ladung als die der Pk der Schar in Fig. 2 (des Elektrons) müßte die Kurven dieser Schar unter einem steileren Winkel schneiden; denn, wie Fig. 1 zeigt, macht sich jede andere (höhere) Ladung sofort durch Schneiden der Schar I (unter flacherem Winkel) bemerkbar. Eine Kurve, die einem Pk mit kleinerer Ladung entsprechen würde, konnte jedoch, trotzdem sich bereits Unterschreitungen von etwa 10 Proz. bemerkbar machen müßten, nicht aufgefunden werden. Erst das Auftreten von $u-l$-Kurven, die die Schar der Fig. 2 unter einem steileren Winkel schneiden, könnte für das Vorhandensein von Subelektronen sprechen. Die Beobachtung der $u$-Werte der Partikeln bei mehreren Gasdrucken zeigen also, daß es nicht möglich ist, die von den Millikanschen Ergebnissen abweichenden Ehrenhaftschen Befunde durch kleinere Ladungen oder Abänderung des Fallgesetzes zu deuten; es fallen also von den auf Seite 806 erwähnten Möglichkeiten zur Deutung einer Diskrepanz die erste (kleinere Ladung als die des Elektrons) und dritte (Ungültigkeit des Fallgesetzes bei kleineren Partikeln) weg und es bleibt nur die unter 2 genannte [Ungültigkeit der Voraussetzung (I), d. h. Abweichung von der Kugelgestalt, kleinere Dichte oder Verschiedenheit des Volum- ($a_{\rm I}$) und hydrodynamischen ($a_{\rm II}$) Radius] übrig.

Aus dem III. physikalischen Institut der Universität in Wien.

---

Nr. 205), hingegen scheint die Konstante $A + B$ für alle Materialien ungefähr dieselbe zu sein; beides in Übereinstimmung mit theoretischen Resultaten Epsteins und experimentellen Befunden Millikans.

werden. Da (3), wie erwähnt, nur die Verhältnisse der unbekannten Größen $e$, $a$ und der Konstanten des Widerstandsgesetzes liefert, können die absoluten Werte erst errechnet werden, wenn irgend eine dieser Größen bekannt ist, zum Beispiel der Wert eines Radius $a$. Bei den Öl-Pk lassen sich nun tatsächlich unter Voraussetzung von (I) (und $a_I = a_{II}$) die Konstanten des Widerstandsgesetzes und damit die Radien $a$ bestimmen, wie ich l. c. zeigen konnte, weil hier, wie aus dem Verlauf der Untersuchungen hervorgeht, die Voraussetzung (I) zutrifft. Mit Hilfe der bekannten Öl-Radien läßt sich dann der Kurvenschar der Fig. 2 ein Maßstab aufdrücken. Aus (10) folgt, daß die oberste Kurve dem kleinsten, die unterste dem größten Wert des Parameters $a$ entspricht. Die Radien der insgesamt beobachteten Pk liegen also zwischen dem des Öl-Pk Nr. 119 mit $a = 11{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm und dem des Hg-Pk Nr. 24 mit $a = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm; die letztere Grenze bei Beobachtungen desselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken zu unterschreiten, dürfte infolge der sehr starken Brownschen Bewegung nur schwer möglich sein.

Die Tatsache, daß die Kurven der Fig. 2, in der nur die direkt der Beobachtung zugänglichen Werte $u$ und $l$ eingetragen sind, eine einparametrige Schar bilden, drückt sich nunmehr ohne Zuhilfenahme der Voraussetzung (I) (oder der Voraussetzung, daß $a_I = a_{II}$ ist) so aus, daß die Größen $\frac{e}{A}$ bzw. $\frac{e}{A+B}$ der Gleichung (14) für alle Pk (wenigstens sehr nahe) untereinander übereinstimmen (vorausgesetzt, daß für $f\left(\frac{l}{a}\right)$ der Ansatz von Knudsen-Weber gemacht werden kann). Wie bereits eingangs erwähnt, konnte sowohl Ehrenhaft wie Millikan experimentell nachweisen, daß die Beweglichkeit und damit die Konstanten des Widerstandsgesetzes $A$ bzw. $A + B$ nicht von der Ladung abhängen. Dann folgt aber, daß die Ladungen $e$ aller Pk der Fig. 2 untereinander gleich sind, sowie auch, daß die Konstanten des Widerstandsgesetzes $A$ und $A + B$ für alle (wenigstens sehr angenähert) denselben Wert haben, wenn man es nicht einem Zufall zuschreiben will, daß die $u - l$-Kurven immer wieder in die Schar der Fig. 2 hineinfallen. Gewiß wird eine numerische Auswertung ergeben, daß infolge der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit die Konstanten des Widerstandgesetzes von Material zu Material ein wenig variieren[1]). Auf

[1]) Z. B. scheint die Konstante $A$ für Se etwas größer zu sein als für Öl, wie die nach links etwas steiler abfallenden Se-Kurven zeigen (vgl. insbesondere die Se-Pk Nr. 6 und Nr. 24 gegenüber den nahegelegenen Öl-Pk Nr. XXIV und

Bildes sind am unteren Rande eine Reihe von Öl-Pk (gestrichelte Kurven) angefügt, deren beobachtete $u$-Werte durch kleine ganze Zahlen geteilt wurden, die also eigentlich in andere Kurvenscharen gehören. Es sind von den Öl-Pk Nr. 120, 105, 114 und Nr. XVI die Werte $u/2$, von Öl-Pk Nr. 127 die Werte $u/3$ und von den Öl-Pk Nr. 125 und 119 die Werte $u/4$ aufgetragen. Die so erhaltenen Kurven fallen wieder in dieselbe Schar. Öl-Pk Nr. 126 stellt nämlich den größten Pk dar, der mit der zur Verfügung stehenden Spannung noch mit einfacher Ladung gemessen werden konnte. Die Se-Pk, von denen im ganzen 48 bei verschiedenen Drucken beobachtet wurden, wurden stets zu Beginn der Messung auf die kleinste Ladung umgeladen: sie fallen alle durchweg in die Kurvenschar I. Von den Hg-Pk, bei denen diese Umladung nicht stattgefunden hatte, sind nur die einfach geladenen eingezeichnet, soweit sie nicht direkt mit einer Ölkurve zusammenfallen. Gelegentlich eines Kontrollversuchs wurden einmal auch einige Pb-Pk bei mehreren Gasdrucken gemessen, von denen nur bei einem (Nr. 5) die notwendigen Apparatkonstanten bekannt sind.

Die Größe $u$ ist nach (3) gleich der Ladung $e$ (von der wir vorläufig nur wissen, daß sie für jeden Pk eine Konstante ist) mal der Beweglichkeit $B$ (von der wir vorläufig nur voraussetzen, daß sie irgend eine Funktion von $l$ und $a$ sei) also:

$$u = e \,.\, B\,(l, a). \tag{3*}$$

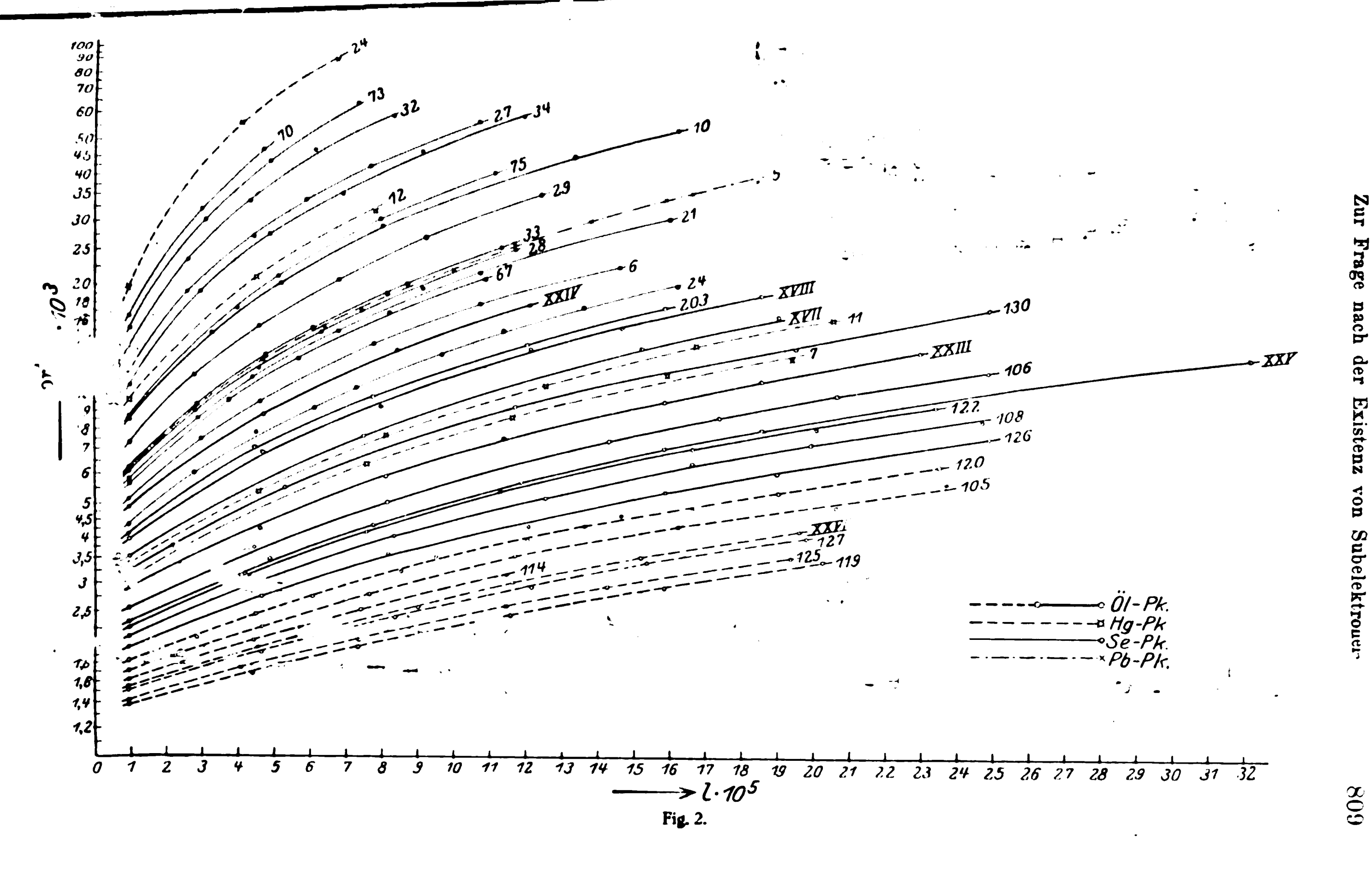
Daher folgt aus der Tatsache, daß die $u$—$l$-Kurven eine einparametrische Schar bilden, daß entweder $B$ auch noch von $e$ abhängen müsse (was aber nach den eingangs erwähnten Versuchen sowohl Ehrenhafts wie Millikans nicht möglich ist) oder daß sowohl die Ladung $e$ für alle Pk dieser Schar eine Konstante wie auch die funktionelle Abhängigkeit der Beweglichkeit von $l$ und $a$ (d. h. die Konstanten des Widerstandsgesetzes) für alle Pk (wenigstens sehr nahe) dieselbe sei, ganz gleichgültig, welchem Material die Pk entstammen und welche Größe sie haben. Die Gesetzmäßigkeit, die sich in Fig. 2 ausdrückt, gilt auch ganz allgemein für jeden Pk, gleichgültig, ob er unter den gewöhnlichen Voraussetzungen Subelektronen ergeben würde oder nicht. Da nur das Produkt aus Ladung mal Beweglichkeit des Pk verwendet wird, muß dies auch der Fall sein, wenn die kleinste Ladung, die ein Pk tragen kann (Elektron), universell und das Widerstandsgesetz eine allgemein gültige Funktion von $l$ und $a$ (mit eventuell geringen Änderungen der Konstanten entsprechend den verschiedenen Oberflächenbeschaffenheiten der Pk) sein soll. Jeder Pk mit

gleich der Ladung von Pk sind, bei denen die $A^2\sigma$-Beziehung in Ordnung ist. Ferner sei bemerkt, daß man die Bärschen Resultate, wenn man konsequenterweise für die Bestimmung der Ladung alle Rechnungen aus der kinetischen Theorie [1]) ablehnt, auch durch sehr kleine $A$-Werte deuten kann. Freilich müßte man sich dann mit der Tatsache abfinden, daß auch Pk aus demselben Material individuelle Widerstandsgesetze haben.

In der Folge soll nun gezeigt werden, daß sich aus den Beobachtungen eines und desselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken tatsächlich mehr folgern läßt. Benutzt man nur Gleichung (3), in der weder die Dichte $\sigma$ noch der in (I) auftretende Wert des Radius auftritt, und trägt die gemessenen $u$-Werte als Ordinaten zu den zugehörigen $l$-Werten (oder $1/p$-Werten) als Abszissen auf, so ergibt sich etwa ein Diagramm, wie es Fig. 1 zeigt. Alle beobachteten Pk, ganz gleichgültig aus welchem Material sie erzeugt wurden, ordnen sich zu bestimmten Kurvenscharen I, II usw. an. Es zeigt sich, daß es nur von der Ladung Pk abhängt, in welche Kurvenschar seine $u$—$l$-Kurve fällt. Durch Teilung der Ordinatenwerte $u$ durch (kleine) ganze Zahlen lassen sich alle Kurven in die Schar I bringen (die Kurven der Schar II zum Beispiel durch Division durch 2 usw.). Insbesondere zeigt sich, daß die Kurven aller Pk, bei denen zunächst durch mehrmaliges Umladen die kleinste Ladung gesucht und mit dieser erst die $u$ — $l$-Kurve aufgenommen wurde, immer in die Schar I fallen. In Fig. 2 ist diese Schar I gesondert gezeichnet [und zwar auf logarithmischem Millimeterpapier, anders wären $u$-Werte zwischen 1 und 100, wie sie hier auftreten, nicht unterzubringen gewesen, ferner ist dem prozentualen Fehler dadurch besser Rechnung getragen, auch drängen sich die Kurven bei den Ausgangs-(Atmosphärendruck-)Punkten nicht in so unübersichtlicher Weise zusammen]. Der Tatsache, daß diese Kurven, die Pk von vier verschiedenen Materialien (Öl, Hg, Se, Pb) entsprechen, wenigstens sehr angenähert eine einparametrische Schar bilden, kann man sich wohl schwer entziehen. Man beachte zum Beispiel, wie gut die Punkte der Hg-Pk Nr. 7 oder Nr. 11 zwischen den Kurven zweier Öl-Pk (Nr. XXIII und Nr. 130 bzw. Nr. 130 und Nr. XVII) verlaufen oder der Öl-Pk Nr. XXIV, der zwischen den beiden Se-Pk Nr. 24 und Nr. 6 liegt, und den Verlauf von Hg-Pk Nr. 12 zwischen den Se-Pk Nr. 75 und Nr. 34. Besonders eng eingegrenzt ist das Pb-Pk Nr. 5, dessen Punkte durchweg zwischen den Kurven der Se-Pk Nr. 28 und Nr. 33 liegen. Zur Ergänzung des

---

[1]) In letzter Zeit hat P. S. Epstein, Phys. Rev. **24**, 710, 1924, die Grenzen, die die Konstanten des Fallgesetzes nach der kinetischen Gastheorie annehmen können, in exakter Weise berechnet.



$\cdot 10^3$
$l \cdot 10^5$
Öl-Pk.
Hg-Pk.
Se-Pk.
Pb-Pk.
XXV
XXIII
XXIV
XVIII
XVII
XXI


Fig. 2.

Man sieht, daß unter [illegible] Ladungen zwei von ihnen das Elementarquantum der Elektrizität [illegible] etwa 21 Proz. unterschreiten, und daß sogar bei einer Kapazität vo[illegible] [illegible] $10^{-5}$ cm eine Ladung $3{,}75 . 10^{-10}$ elst. E. vorkommt. Gegen diese Ladungen kann aber der bishe[illegible] vorgebrachte Einwand der Ungültigkeit des Widerstandsgesetzes oder [illegible]er Abweichung von der Dichte nicht mehr gemacht werden.

§ 6. Die Ladungen an mit $BaHgJ_4$ ges[illegible]ttigten Tröpfchen. Der an Kaliumquecksilberjodid ausgeführte Tatbestand st[illegible]ht keineswegs isoliert da. Eine umfangreiche am hierortigen Institute [illegible]l-endung befindende Untersuchung von M. Reiss an[illegible] T[illegible]er wässerigen Lösung von $BaHgJ_4$, die demnächst ausführ[illegible] Druck gegeben wird, ergibt denselben Tatbestand in noch ve[illegible]c[illegible]tem Maße. Bei diesen Tröpfchen gelang es, bei voller Sättigung de[illegible] Lösung eine vollständige Massenkonstanz für die Dauer des Versuches zu erreichen. Tabelle 4, in der die Schwebespannung einiger Tropfen angegeben ist, gibt Beispiele dafür. Die Größe der Tropfen bewegt sich [illegible] Intervall von $3 . 10^{-5}$ cm bis $1{,}2 . 10^{-5}$ cm, hat also unsere Größe unterschr[illegible]n. Demgemäß gelang es ihm, bei regulärem Widerstandsgesetz und al[illegible]gulärer Dichte noch etwas kleinere Ladungen bis $3{,}4 . 10^{-10}$ elst. E. ei[illegible]ln zu messen. Als Beispiel seien die folgenden, in der Tabelle 4 zusammengestellten, derzeit noch [illegible] den einzelnen Kurven berechneten Ladun[illegible] angeführt[1]).

Tabelle 4.

| Tr.-Nr. | e.10^10 | Schwebespannung $E^*$ in elst. E | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 22 | 3,[illegible] | 0,199 | 0,205 | 0,221 | 0,214 | 0,215 | 0,204 |
| 14 | 3,[illegible] | 0,348 | 0,322 | 0,328 | 0,337 | — | — |
| 50 | [illegible] | 0,071 | 0,074 | 0,076 | 0,079 | 0,[illegible]76 | 0,069 |
| 34 | 3,7 | 0,166 | 0,163 | 0,178 | 0,184 | 0,[illegible]87 | 0,160 |

§ 7. D[illegible]lungen am Selen. Aber nicht nur an Flüssigkeitströpfche[illegible]t sich ein reguläres Widerstandsgesetz vereint mit den Dichten [illegible]laren Materials, sondern auch an festen Substanzen. Von diesen [illegible]chst das durch Verdampfen erzeugte Selen erwähnt. Diese Tatsac[illegible] bereits im Jahre 1920 von Ehrenhaft und Konstantinows[illegible]tizipiert[2]). Hatten doch diese Autoren unter Voraussetzung des [illegible]lären Widerstandsgesetzes mittels der Evakuationsmethode die Di[illegible]en der Teilchen ermittelt und normal gefunden.

[1]) Der seith[illegible] ausgeführte Ausgleich, der die Konstanten: $A = 0{,}879$, $D = 0{,}229$, $C = $ [illegible]1 lieferte, ergab für die oben angeführten Ladungen die Werte: 3,833, 3,753, 3,268, 3,896 . $10^{-10}$ elst. E.

[2]) F. Ehrenhaft und D. K. Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920; vgl. auch J. Parankiewicz, Phys. ZS. **19**, 280, 1918.

seine ganze Argumentation gestützt ist, keine eindeutig einparametrige ist; der gewählte logarithmische Maßstab wird größeren Abweichungen sowohl in den Konstanten $A$, $C$, $D$ des Widerstandsgesetzes, die sich in der Krümmung der Kurven kundgeben müssen, wie in den Ladungen der Probekörper, die insbesondere bei Pk. kleiner Kapazität zu ungenaue Achsenabschnitte liefern, infolge der Verzerrung nicht gerecht. Trägt man beispielsweise einige Pk. linear auf, damit die Schnittpunkte leichter gesehen werden, so erhält man Fig. 1 [1]).

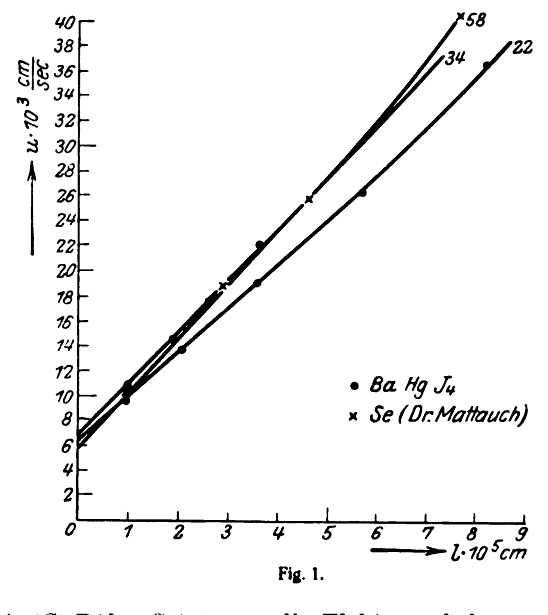


Fig. 1.

2. Weil die angeblichen Grenzen der Genauigkeit des Maßstabes von 10 Proz. sowohl in der Ladung des sogenannten Elementarquantums sowie in den Konstanten $A$, $C$, $D$ viel zu niedrig angegeben sind.

Zieht man zur Berechnung des Widerstandsgesetzes nach Mattauch die Gleichungen $e B_1 = u_1$, $e B_2 = u_2$ heran, so sind dies zwei Gleichungen mit drei unbekannten Größen [$e$, $a$, $A$, ($C$, $D$,)]. Setzt man die Elektronenladung $e$ als konstant voraus, wie dies Mattauch tut, so erhält man für die Konstante des Widerstandsgesetzes Werte $A = 2$, die also weit außerhalb der statthaften Grenzen liegen. Setzt man andererseits die richtigen $A$ voraus, so erhält man Ladungen bis zum halben Elementarquantum, woraus ersichtlich ist, daß die Abweichungen nahezu 100 Proz. betragen. Dementsprechend sind auch die Quotienten $e/A$ nicht annähernd konstant, wie Herr Mattauch meint, sondern sie schwanken an seinen eigenen Messungen um mehr als 100 Proz. (z. B. für Selen Pk. Nr. 58, 28, 56, 14 betragen die $e/A$: 2,592, 5,042, 3,698, 4,780). Aus dieser Be-

---

[1]) In Fig. 1 schneidet z. B. ein von Dr. Mattauch gemessenes Selenteilchen (Nr. 58) zwei Tröpfchen einer konzentrierten Lösung von Bariumquecksilberjodid (Nr. 22 und 34) unter steilerem Winkel.

# Bemerkungen zu Herrn Mattauchs Arbeit zur Frage nach der Existenz von Subelektronen.

Von **F. Ehrenhaft** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. April 1926.)

Mattauch zieht zur Diskussion der Ehrenhaft-Millikanschen Methode der Ladungsbestimmung kleiner Teilchen die Kurvenschar

$$u = e\,B(a, l) = \frac{v_f + v_s}{E}$$

heran. Die von ihm gezogenen Schlußfolgerungen sind unrichtig: 1. Weil diese Kurvenschar keine eindeutig einparametrige ist. Würde er seine gesamten Messungen zur Diskussion heranziehen, so ergeben sich Durchkreuzungen der Kurven. 2. Weil die angeblichen Grenzen der Genauigkeit des Maßstabes von 10 Proz. viel zu niedrig angegeben sind; es gibt Abweichungen in den Ladungen von 100 Proz., also bis zur Hälfte des Elementarquantums. 3. Weil Herr Mattauch übersah, daß durch die Versuche wohl nachgewiesen ist, daß die Beweglichkeit davon unabhängig ist, ob der Probekörper geladen ist oder nicht; dagegen ist durch die Versuche nicht ausgeschlossen, daß die Ladung von der Beweglichkeit (Kapazität, Radius) abhängig ist. Darin liegt aber der Kernpunkt des Problems, da kleinere Ladungen als das Elementarquantum vorwiegend an Probekörpern kleiner Kapazität (unter $3 \cdot 10^{-5}$ cm) vorkommen. 4. Weil die Teilung der Ladung nach sogenannten kleinsten Ladungen, insbesondere an den Metallen eine vollkommen willkürliche ist, schließlich 5. weil das von ihm gemessene Material nur auszugsweise verwendet wurde, so daß die Sachlage damit nicht geklärt worden ist.

Herr Mattauch, Assistent an meinem Institut, hat mir die bezogene Abhandlung, zu welcher die Messungen an dem von mir geleiteten Institut behufs Ermittlung eines Widerstandsgesetzes für die Fallbewegung kleiner Kugeln im Gase an drei verschiedenen Substanzen unabhängig von der Frage der elektrischen Ladungen derselben und über meine Anregung ausgeführt wurden, so unmittelbar vor seiner Abreise nach Pasadena, wohin er ein „International Educationboard" Stipendium erhalten hat, zur Kenntnis gebracht, daß ich nicht mehr Gelegenheit nehmen konnte, mich mit ihm persönlich über jene Folgerungen auseinanderzusetzen, in welchen ich nicht einer Meinung mit ihm bin und die ich für irrig halte. Indem ich dies hier nachhole, beschränke ich mich an dieser Stelle bloß des Wichtigsten Erwähnung zu tun und verweise gleichzeitig auf die nachfolgende Abhandlung „Größen-, Gewichts- und Ladungsbestimmung einzelner submikroskopischer Körper der Größenordnung $4 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6}$ cm usw.", sowie auf meine in den Comptes rendus in Paris im Drucke befindliche Abhandlung.

Ich halte die Schlußfolgerungen für unrichtig. 1. Weil die von Mattauch herangezogene Kurvenschar der $u - l$ Werte, auf welche





keinen Fall kann man aber aus (9) für Pk, die abnorm kleine $A^2\sigma$-Werte liefern, die unter Voraussetzung der normalen Dichte errechneten kleinen $A$-, $a$- und $e$-Werte als reell ansehen, solange die $u-l$-Kurven dieser Pk in die Schar der Fig. 2 fallen, da sonst $A$ von $e$ abhängen müßte, was der Voraussetzung eben dieser Rechnung, die zu den kleinen Werten führt, widerspricht. Die Kurve jedes Pk mit kleinerem Radius $a$ als $1,2 \,.\, 10^{-5}$ cm müßte oberhalb der Kurve des Hg-Pk Nr. 24 in Fig. 2 verlaufen, und die Kurve jedes Pk mit einer kleineren Ladung als die der Pk der Schar in Fig. 2 (des Elektrons) müßte die Kurven dieser Schar unter einem steileren Winkel schneiden; denn, wie Fig. 1 zeigt, macht sich jede andere (höhere) Ladung sofort durch Schneiden der Schar I (unter flacherem Winkel) bemerkbar. Eine Kurve, die einem Pk mit kleinerer Ladung entsprechen würde, konnte jedoch, trotzdem sich bereits Unterschreitungen von etwa 10 Proz. bemerkbar machen müßten, nicht aufgefunden werden. Erst das Auftreten von $u-l$-Kurven, die die Schar der Fig. 2 unter einem steileren Winkel schneiden, könnte für das Vorhandensein von Subelektronen sprechen. Die Beobachtung der $u$-Werte der Partikeln bei mehreren Gasdrucken zeigen also, daß es nicht möglich ist, die von den Millikanschen Ergebnissen abweichenden Ehrenhaftschen Befunde durch kleinere Ladungen oder Abänderung des Fallgesetzes zu deuten; es fallen also von den auf Seite 806 erwähnten Möglichkeiten zur Deutung einer Diskrepanz die erste (kleinere Ladung als die des Elektrons) und dritte (Ungültigkeit des Fallgesetzes bei kleineren Partikeln) weg und es bleibt nur die unter 2 genannte [Ungültigkeit der Voraussetzung (I), d. h. Abweichung von der Kugelgestalt, kleinere Dichte oder Verschiedenheit des Volum- ($a_I$) und hydrodynamischen ($a_{II}$) Radius] übrig.

Aus dem III. physikalischen Institut der Universität in Wien.

---

Nr. 205), hingegen scheint die Konstante $A + B$ für alle Materialien ungefähr dieselbe zu sein; beides in Übereinstimmung mit theoretischen Resultaten Epsteins und experimentellen Befunden Millikans.

werden. Da (3), wie erwähnt, nur die Verhältnisse der unbekannten Größen $e$, $a$ und der Konstanten des Widerstandsgesetzes liefert, können die absoluten Werte erst errechnet werden, wenn irgend eine dieser Größen bekannt ist, zum Beispiel der Wert eines Radius $a$. Bei den Öl-Pk lassen sich nun tatsächlich unter Voraussetzung von (I) (und $a_I = a_{II}$) die Konstanten des Widerstandsgesetzes und damit die Radien $a$ bestimmen, wie ich l. c. zeigen konnte, weil hier, wie aus dem Verlauf der Untersuchungen hervorgeht, die Voraussetzung (I) zutrifft. Mit Hilfe der bekannten Öl-Radien läßt sich dann der Kurvenschar der Fig. 2 ein Maßstab aufdrücken. Aus (10) folgt, daß die oberste Kurve dem kleinsten, die unterste dem größten Wert des Parameters $a$ entspricht. Die Radien der insgesamt beobachteten Pk liegen also zwischen dem des Öl-Pk Nr. 119 mit $a = 11{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm und dem des Hg-Pk Nr. 24 mit $a = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm; die letztere Grenze bei Beobachtungen desselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken zu unterschreiten, dürfte infolge der sehr starken Brownschen Bewegung nur schwer möglich sein.

Die Tatsache, daß die Kurven der Fig. 2, in der nur die direkt der Beobachtung zugänglichen Werte $u$ und $l$ eingetragen sind, eine einparametrige Schar bilden, drückt sich nunmehr ohne Zuhilfenahme der Voraussetzung (I) (oder der Voraussetzung, daß $a_I = a_{II}$ ist) so aus, daß die Größen $\frac{e}{A}$ bzw. $\frac{e}{A+B}$ der Gleichung (14) für alle Pk (wenigstens sehr nahe) untereinander übereinstimmen (vorausgesetzt, daß für $f\left(\frac{l}{a}\right)$ der Ansatz von Knudsen-Weber gemacht werden kann). Wie bereits eingangs erwähnt, konnte sowohl Ehrenhaft wie Millikan experimentell nachweisen, daß die Beweglichkeit und damit die Konstanten des Widerstandsgesetzes $A$ bzw. $A + B$ nicht von der Ladung abhängen. Dann folgt aber, daß die Ladungen $e$ aller Pk der Fig. 2 untereinander gleich sind, sowie auch, daß die Konstanten des Widerstandsgesetzes $A$ und $A + B$ für alle (wenigstens sehr angenähert) denselben Wert haben, wenn man es nicht einem Zufall zuschreiben will, daß die $u - l$-Kurven immer wieder in die Schar der Fig. 2 hineinfallen. Gewiß wird eine numerische Auswertung ergeben, daß infolge der verschiedenen Oberflächenbeschaffenheit die Konstanten des Widerstandgesetzes von Material zu Material ein wenig variieren[1]). Auf

[1]) Z. B. scheint die Konstante $A$ für Se etwas größer zu sein als für Öl, wie die nach links etwas steiler abfallenden Se-Kurven zeigen (vgl. insbesondere die Se-Pk Nr. 6 und Nr. 24 gegenüber den nahegelegenen Öl-Pk Nr. XXIV und

Bildes sind am unteren Rande eine Reihe von Öl-Pk (gestrichelte Kurven) angefügt, deren beobachtete $u$-Werte durch kleine ganze Zahlen geteilt wurden, die also eigentlich in andere Kurvenscharen gehören. Es sind von den Öl-Pk Nr. 120, 105, 114 und Nr. XVI die Werte $u/2$, von Öl-Pk Nr. 127 die Werte $u/3$ und von den Öl-Pk Nr. 125 und 119 die Werte $u/4$ aufgetragen. Die so erhaltenen Kurven fallen wieder in dieselbe Schar. Öl-Pk Nr. 126 stellt nämlich den größten Pk dar, der mit der zur Verfügung stehenden Spannung noch mit einfacher Ladung gemessen werden konnte. Die Se-Pk, von denen im ganzen 48 bei verschiedenen Drucken beobachtet wurden, wurden stets zu Beginn der Messung auf die kleinste Ladung umgeladen: sie fallen alle durchweg in die Kurvenschar I. Von den Hg-Pk, bei denen diese Umladung nicht stattgefunden hatte, sind nur die einfach geladenen eingezeichnet, soweit sie nicht direkt mit einer Ölkurve zusammenfallen. Gelegentlich eines Kontrollversuchs wurden einmal auch einige Pb-Pk bei mehreren Gasdrucken gemessen, von denen nur bei einem (Nr. 5) die notwendigen Apparatkonstanten bekannt sind.

Die Größe $u$ ist nach (3) gleich der Ladung $e$ (von der wir vorläufig nur wissen, daß sie für jeden Pk eine Konstante ist) mal der Beweglichkeit $B$ (von der wir vorläufig nur voraussetzen, daß sie irgend eine Funktion von $l$ und $a$ sei) also:

$$u = e \, . \, B(l, a). \tag{3*}$$

Daher folgt aus der Tatsache, daß die $u$—$l$-Kurven eine einparametrische Schar bilden, daß entweder $B$ auch noch von $e$ abhängen müsse (was aber nach den eingangs erwähnten Versuchen sowohl Ehrenhafts wie Millikans nicht möglich ist) oder daß sowohl die Ladung $e$ für alle Pk dieser Schar eine Konstante wie auch die funktionelle Abhängigkeit der Beweglichkeit von $l$ und $a$ (d. h. die Konstanten des Widerstandsgesetzes) für alle Pk (wenigstens sehr nahe) dieselbe sei, ganz gleichgültig, welchem Material die Pk entstammen und welche Größe sie haben. Die Gesetzmäßigkeit, die sich in Fig. 2 ausdrückt, gilt auch ganz allgemein für jeden Pk, gleichgültig, ob er unter den gewöhnlichen Voraussetzungen Subelektronen ergeben würde oder nicht. Da nur das Produkt aus Ladung mal Beweglichkeit des Pk verwendet wird, muß dies auch der Fall sein, wenn die kleinste Ladung, die ein Pk tragen kann (Elektron), universell und das Widerstandsgesetz eine allgemein gültige Funktion von $l$ und $a$ (mit eventuell geringen Änderungen der Konstanten entsprechend den verschiedenen Oberflächenbeschaffenheiten der Pk) sein soll. Jeder Pk mit

gleich der Ladung von Pk sind, bei denen die $A^2\sigma$-Beziehung in Ordnung ist. Ferner sei bemerkt, daß man die Bärschen Resultate, wenn man konsequenterweise für die Bestimmung der Ladung alle Rechnungen aus der kinetischen Theorie[1]) ablehnt, auch durch sehr kleine $A$-Werte deuten kann. Freilich müßte man sich dann mit der Tatsache abfinden, daß auch Pk aus demselben Material individuelle Widerstandsgesetze haben.

In der Folge soll nun gezeigt werden, daß sich aus den Beobachtungen eines und desselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken tatsächlich mehr folgern läßt. Benutzt man nur Gleichung (3), in der weder die Dichte $\sigma$ noch der in (1) auftretende Wert des Radius auftritt, und trägt die gemessenen $u$-Werte als Ordinaten zu den zugehörigen $l$-Werten (oder $1/p$-Werten) als Abszissen auf, so ergibt sich etwa ein Diagramm, wie es Fig. 1 zeigt. Alle beobachteten Pk, ganz gleichgültig aus welchem Material sie erzeugt wurden, ordnen sich zu bestimmten Kurvenscharen I, II usw. an. Es zeigt sich, daß es nur von der Ladung Pk abhängt, in welche Kurvenschar seine $u$—$l$-Kurve fällt. Durch Teilung der Ordinatenwerte $u$ durch (kleine) ganze Zahlen lassen sich alle Kurven in die Schar I bringen (die Kurven der Schar II zum Beispiel durch Division durch 2 usw.). Insbesondere zeigt sich, daß die Kurven aller Pk, bei denen zunächst durch mehrmaliges Umladen die kleinste Ladung gesucht und mit dieser erst die $u$ — $l$-Kurve aufgenommen wurde, immer in die Schar I fallen. In Fig. 2 ist diese Schar I gesondert gezeichnet [und zwar auf logarithmischem Millimeterpapier, anders wären $u$-Werte zwischen 1 und 100, wie sie hier auftreten, nicht unterzubringen gewesen, ferner ist dem prozentualen Fehler dadurch besser Rechnung getragen, auch drängen sich die Kurven bei den Ausgangs-(Atmosphärendruck-)Punkten nicht in so unübersichtlicher Weise zusammen]. Der Tatsache, daß diese Kurven, die Pk von vier verschiedenen Materialien (Öl, Hg, Se, Pb) entsprechen, wenigstens sehr angenähert eine einparametrische Schar bilden, kann man sich wohl schwer entziehen. Man beachte zum Beispiel, wie gut die Punkte der Hg-Pk Nr. 7 oder Nr. 11 zwischen den Kurven zweier Öl-Pk (Nr. XXIII und Nr. 130 bzw. Nr. 130 und Nr. XVII) verlaufen oder der Öl-Pk Nr. XXIV, der zwischen den beiden Se-Pk Nr. 24 und Nr. 6 liegt, und den Verlauf von Hg-Pk Nr. 12 zwischen den Se-Pk Nr. 75 und Nr. 34. Besonders eng eingegrenzt ist das Pb-Pk Nr. 5, dessen Punkte durchweg zwischen den Kurven der Se-Pk Nr. 28 und Nr. 33 liegen. Zur Ergänzung des

[1]) In letzter Zeit hat P. S. Epstein, Phys. Rev. **24**, 710, 1924, die Grenzen, die die Konstanten des Fallgesetzes nach der kinetischen Gastheorie annehmen können, in exakter Weise berechnet.

Bildes sind am unteren Rande eine Reihe von Öl-Pk (gestrichelte Kurven) angefügt, deren beobachtete $u$-Werte durch kleine ganze Zahlen geteilt wurden, die also eigentlich in andere Kurvenscharen gehören. Es sind von den Öl-Pk Nr. 120, 105, 114 und Nr. XVI die Werte $u/2$, von Öl-Pk Nr. 127 die Werte $u/3$ und von den Öl-Pk Nr. 125 und 119 die Werte $u/4$ aufgetragen. Die so erhaltenen Kurven fallen wieder in dieselbe Schar. Öl-Pk Nr. 126 stellt nämlich den größten Pk dar, der mit der zur Verfügung stehenden Spannung noch mit einfacher Ladung gemessen werden konnte. Die Se-Pk, von denen im ganzen 48 bei verschiedenen Drucken beobachtet wurden, wurden stets zu Beginn der Messung auf die kleinste Ladung umgeladen: sie fallen alle durchweg in die Kurvenschar I. Von den Hg-Pk, bei denen diese Umladung nicht stattgefunden hatte, sind nur die einfach geladenen eingezeichnet, soweit sie nicht direkt mit einer Ölkurve zusammenfallen. Gelegentlich eines Kontrollversuchs wurden einmal auch einige Pb-Pk bei mehreren Gasdrucken gemessen, von denen nur bei einem (Nr. 5) die notwendigen Apparatkonstanten bekannt sind.

Die Größe $u$ ist nach (3) gleich der Ladung $e$ (von der wir vorläufig nur wissen, daß sie für jeden Pk eine Konstante ist) mal der Beweglichkeit $B$ (von der wir vorläufig nur voraussetzen, daß sie irgend eine Funktion von $l$ und $a$ sei) also:

$$u = e \cdot B(l, a). \tag{3*}$$

Daher folgt aus der Tatsache, daß die $u$—$l$-Kurven eine einparametrische Schar bilden, daß entweder $B$ auch noch von $e$ abhängen müsse (was aber nach den eingangs erwähnten Versuchen sowohl Ehrenhafts wie Millikans nicht möglich ist) oder daß sowohl die Ladung $e$ für alle Pk dieser Schar eine Konstante wie auch die funktionelle Abhängigkeit der Beweglichkeit von $l$ und $a$ (d. h. die Konstanten des Widerstandsgesetzes) für alle Pk (wenigstens sehr nahe) dieselbe sei, ganz gleichgültig, welchem Material die Pk entstammen und welche Größe sie haben. Die Gesetzmäßigkeit, die sich in Fig. 2 ausdrückt, gilt auch ganz allgemein für jeden Pk, gleichgültig, ob er unter den gewöhnlichen Voraussetzungen Subelektronen ergeben würde oder nicht. Da nur das Produkt aus Ladung mal Beweglichkeit des Pk verwendet wird, muß dies auch der Fall sein, wenn die kleinste Ladung, die ein Pk tragen kann (Elektron), universell und das Widerstandsgesetz eine allgemein gültige Funktion von $l$ und $a$ (mit eventuell geringen Änderungen der Konstanten entsprechend den verschiedenen Oberflächenbeschaffenheiten der Pk) sein soll. Jeder Pk mit






gleich der Ladung von Pk sind, bei denen die $A^2\sigma$-Beziehung in Ordnung ist. Ferner sei bemerkt, daß man die Bärschen Resultate, wenn man konsequenterweise für die Bestimmung der Ladung alle Rechnungen aus der kinetischen Theorie[1]) ablehnt, auch durch sehr kleine $A$-Werte deuten kann. Freilich müßte man sich dann mit der Tatsache abfinden, daß auch Pk aus demselben Material individuelle Widerstandsgesetze haben.

In der Folge soll nun gezeigt werden, daß sich aus den Beobachtungen eines und desselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken tatsächlich mehr folgern läßt. Benutzt man nur Gleichung (3), in der weder die Dichte $\sigma$ noch der in (I) auftretende Wert des Radius auftritt, und trägt die gemessenen $u$-Werte als Ordinaten zu den zugehörigen $l$-Werten (oder $1/p$-Werten) als Abszissen auf, so ergibt sich etwa ein Diagramm, wie es Fig. 1 zeigt. Alle beobachteten Pk, ganz gleichgültig aus welchem Material sie erzeugt wurden, ordnen sich zu bestimmten Kurvenscharen I, II usw. an. Es zeigt sich, daß es nur von der Ladung Pk abhängt, in welche Kurvenschar seine $u$—$l$-Kurve fällt. Durch Teilung der Ordinatenwerte $u$ durch (kleine) ganze Zahlen lassen sich alle Kurven in die Schar I bringen (die Kurven der Schar II zum Beispiel durch Division durch 2 usw.). Insbesondere zeigt sich, daß die Kurven aller Pk, bei denen zunächst durch mehrmaliges Umladen die kleinste Ladung gesucht und mit dieser erst die $u$ — $l$-Kurve aufgenommen wurde, immer in die Schar I fallen. In Fig. 2 ist diese Schar I gesondert gezeichnet [und zwar auf logarithmischem Millimeterpapier, anders wären $u$-Werte zwischen 1 und 100, wie sie hier auftreten, nicht unterzubringen gewesen, ferner ist dem prozentualen Fehler dadurch besser Rechnung getragen, auch drängen sich die Kurven bei den Ausgangs-(Atmosphärendruck-)Punkten nicht in so unübersichtlicher Weise zusammen]. Der Tatsache, daß diese Kurven, die Pk von vier verschiedenen Materialien (Öl, Hg, Se, Pb) entsprechen, wenigstens sehr angenähert eine einparametrische Schar bilden, kann man sich wohl schwer entziehen. Man beachte zum Beispiel, wie gut die Punkte der Hg-Pk Nr. 7 oder Nr. 11 zwischen den Kurven zweier Öl-Pk (Nr. XXIII und Nr. 130 bzw. Nr. 130 und Nr. XVII) verlaufen oder der Öl-Pk Nr. XXIV, der zwischen den beiden Se-Pk Nr. 24 und Nr. 6 liegt, und den Verlauf von Hg-Pk Nr. 12 zwischen den Se-Pk Nr. 75 und Nr. 34. Besonders eng eingegrenzt ist das Pb-Pk Nr. 5, dessen Punkte durchweg zwischen den Kurven der Se-Pk Nr. 28 und Nr. 33 liegen. Zur Ergänzung des

---

[1]) In letzter Zeit hat P. S. Epstein, Phys. Rev. **24**, 710, 1924, die Grenzen, die die Konstanten des Fallgesetzes nach der kinetischen Gastheorie annehmen können, in exakter Weise berechnet.

Herr J. Mattauch hat in der vorigen Mitteilung in seiner Diskussion auch das Selen herangezogen und lediglich etwa 15 Pk. behandelt. Es wurden aber am hiesigen Institut von J. Mattauch,

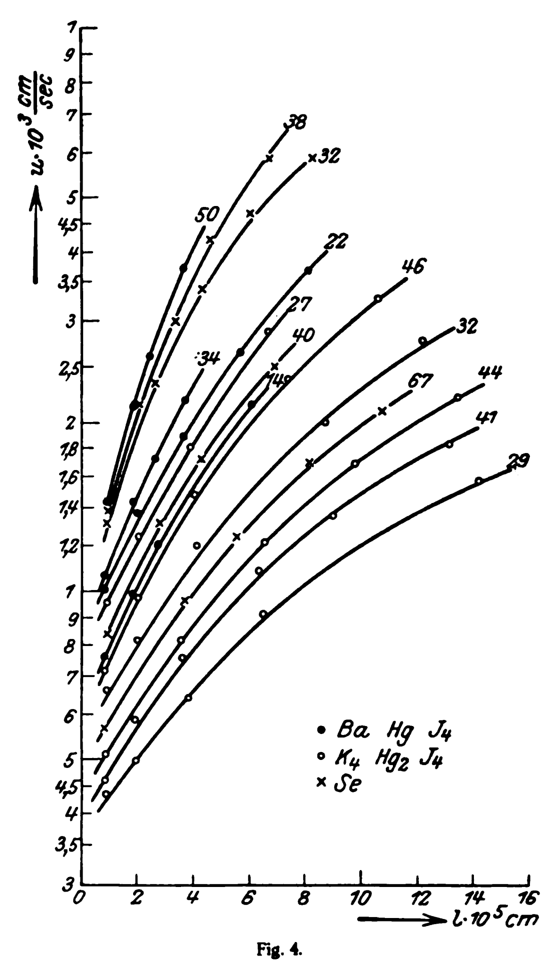



Fig. 4.

unterstützt von S. Kwartin[1]), im ganzen 26 Se-Pk. anläßlich der Untersuchungen über die Photophorese gemessen, welche bei genügend

[1]) Für jeden, der die Versuchstechnik beherrscht, ist es klar, daß eine Person allein die Messungen nicht ausführen kann, sowohl wegen der Registrierung der Zeiten, wie wegen der langen Dauer der Versuche. Die Pk. wurden daher von J. Mattauch und S. Kwartin abwechselnd beobachtet. Die Protokolle dieser Messungen befinden sich im hiesigen Institut und stehen jedermann zur Verfügung.

vielen Unterdrucken (wenigstens vier) eine genügende Zahl von Messungen aufweisen, um sie zur Bestimmung des Widerstandsgesetzes verwenden zu können. Schon der erstmalige, von H. Trebitsch durchgeführte Ausgleich nach dem dreikonstantigen Gesetze, für welches in diesem Falle 155 (!) Punkte vorliegen, ergibt für die Konstanten des Widerstandsgesetzes die Werte:

$$A = 1{,}055, \quad D = 0{,}165, \quad C = 1{,}96,$$

die mit den an Kaliumquecksilberjodid gewonnenen ersichtlicherweise gut übereinstimmen. Der zweite Ausgleich nach der Methode der kleinsten Quadrate hat nur mehr geringfügige, für das vorliegende Problem ganz belanglose Änderungen ($A = 1{,}034$, $D = 0{,}172$, $C = 2{,}77$) ergeben[1]).

Das Radienintervall geht in diesem Falle von $4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm. Von den 26 direkt gemessenen Ladungen weisen zehn unter ihnen, beliebig herausgegriffen, die folgenden Werte auf: 2,80, 3,07, 3,16, 3,63, 3,68, 3,69, 4,01, 4,31, 4,32, $4{,}70 \cdot 10^{-10}$ elst. E. Die kleinste

---

[1]) Bemerkt sei, daß derselbe Tatbestand erhalten bleibt, gleichgültig, ob man die Größe der Pk. lediglich aus den Fallgeschwindigkeiten errechnet, wie wir es am $K_4Hg_2J_4$ getan haben, oder ob man sie aus der Summe der Fall- und Steiggeschwindigkeiten bestimmt, wie dies J. Mattauch in seiner Abhandlung durchgeführt hat, und wie übrigens auch die Größen der $BaHgJ_4$-Tröpfchen und Se-Pk. berechnet wurden. Bei Strömungen im Kondensator, die manchmal durch zu rasches Pumpen oder starken Temperaturwechsel im Beobachtungsraum entstehen können, werden allerdings die $(v_f + v_s)$-Werte weniger als die $v_f$-Werte allein gefälscht.

Zieht man auch die Steiggeschwindigkeiten zur Ermittlung des Widerstandsgesetzes heran, so erhalten wir die folgenden Gleichungen:

$$(e\,E - m\,g) \cdot B = v_s, \tag{1}$$

$$m\,g \cdot B = v_f, \tag{2}$$

oder nach deren Addition:

$$e\,B = \frac{v_f + v_s}{E} = u, \tag{3}$$

worin

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} \cdot f\left(\frac{l}{a}\right)$$

ist und $e$ an ein und demselben Pk. konstant bleibt. Trägt man nun die $u$-Werte als Funktion von 1 auf, so bekommt man das Diagramm 4, das dem von J. Mattauch in seiner Abhandlung angegebenen entspricht, und aus welchem er seine Schlüsse gezogen hat. Wie wir sehen, schneiden sich die Kurven auch in unserem System nicht, trotzdem wir ein „Potpourri" von Pk. aufgetragen haben (6 $K_4Hg_2J_4$, 4 $BaHgJ_4$, 4 Se). Das bedeutet aber keineswegs, daß die Ladung an allen Pk. die gleiche ist. Im Gegenteil weisen sie nachfolgende Werte auf:

**3,40**, **3,69**, 4,31, **3,78**, 3,95, 4,34, **3,16**, 3,92, **3,75**, **3,82**, 4,37, 4,46, $4{,}56 \cdot 10^{-10}$ elst. E.

Ladung beträgt: $2,80 \cdot 10^{-10}$ elst. E., also ungefähr den halben Wert des Elementarquantums[1]). Es erhellt, daß die Richtigkeit der Annahme der Kugelgestalt und der Dichte des molaren Materials bei diesen Pk. ganz außer Frage steht. Im zweiten Teile vorliegender Abhandlung werden überdies die Mikrophotographien von Selenkugeln, mit ultraviolettem Lichte aufgenommen, welche noch kleiner sind als die Kugeln, die wir zur Beweisführung heranziehen, wiedergegeben.

Somit ist erwiesen worden, daß die Beziehung für die Beweglichkeit kleiner Kugeln im Gase nicht nur für Öltröpfchen (Dichte 0,93) von der Größe $11 \cdot 10^{-5}$ cm bis $3,5 \cdot 10^{-5}$ cm, wie bereits J. Mattauch erwies, sondern auch für zerstäubte Tröpfchen von Kaliumquecksilberjodidlösung (Dichte 3,1), für zerstäubte Tröpfchen von Bariumquecksilberjodidlösung (Dichte 3,5), für verdampftes Selen (Dichte 4,3) im Radienintervall von $4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm ihre Gültigkeit behält. Die Ermittlung dieses Widerstandsgesetzes geschah natürlich ohne jede Relation zur Ladung der Pk. Die so bestimmten Ladungen ergaben ihrer kleineren Kapazität entsprechend unter 51 Teilchen 24 Ladungen, die kleiner sind als das Elektron bis $2,80 \cdot 10^{-10}$ elst. E.

Von den eingangs erwähnten Möglichkeiten zur Deutung der Versuche an Einzelteilchen: erstens Ungültigkeit des Widerstandsgesetzes, zweitens kleinere Dichten, oder drittens die kleineren Ladungen als das Elementarquantum, bleibt also nunmehr von diesem Gesichtspunkte aus nur die letzte bestehen.

§ 8. Möglichkeit einer direkten Größenbestimmung. Die Beobachtungen wurden mit der Beleuchtungsapertur 0,3 und der Beobachtungsapertur 0,3 in einem Ehrenhaftschen Kondensator mit einem Plattendurchmesser von etwa 9 mm ausgeführt. Es dürften von durchsichtigen Flüssigkeitströpfchen solche mit dem Radius bis $1 \cdot 10^{-5}$ cm wohl die kleinsten sein, die man mit diesen optischen Hilfsmitteln messend verfolgen kann. Quecksilberkugeln dürften noch in kleineren Größen sichtbar und beobachtbar gemacht werden, denn sie besitzen ein weit größeres Reflexionsvermögen und fallen infolge ihres größeren spezifischen Gewichtes viel rascher. Die Klärung dieses Problems der Gültigkeit des Widerstandsgesetzes an kollodialen Quecksilberkugeln bleibt der Zukunft vorbehalten.

---

[1]) Dabei sei bemerkt, daß die durch die Evakuation ermittelte individuelle Beweglichkeit des Trägers dieser Ladung genau mit der gesamten Beweglichkeitskurve übereinstimmt.

Besonders befriedigend wäre es, wenn es gelänge, einen solchen Flüssigkeitstropfen, nachdem er den Messungen unterzogen war, herauszufangen, auf einen Objektträger niederzuschlagen und mit höchstaperturigen Mikroskopen im durchfallenden Licht abzubilden. Immerhin sind da wesentliche Hindernisse im Wege. Ein solcher niedergeschlagener Tropfen nimmt nicht die Kugelgestalt, sondern die von F. Neumann[1]) berechnete Form an. Würde man die Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit und die des Glases kennen, so könnte man aus den entsprechenden, von F. Neumann angegebenen Ausmessungen das Gewicht nicht benetzender Flüssigkeitstropfen erschließen. Aber auch dieses Verfahren ist für Flüssigkeiten wohl schwer anwendbar. Es gibt gleichwohl ein Mittel an die Hand, die Größen- und Gewichtsbestimmung fester Körper vorzunehmen, und könnte so über die engen Grenzen der bisherigen Größenbestimmung auf Grund eines Widerstandsgesetzes hinausführen.

§ 9. Über das kolloidale Gold im Gase. Es wird nun dringend notwendig, die Größenbestimmung an kleineren Pk., unter der Größe des Radius $1 \cdot 10^{-5}$ cm, vorzunehmen. Ein ganz großes Gebiet der modernen Physik befaßt sich mit solchen Teilchen. Es sind das einzelne kolloidale Pk., deren Größen sich von ungefähr $2 \cdot 10^{-5}$ cm bis $5 \cdot 10^{-6}$ cm und darunter erstrecken. Bisher hat Ehrenhaft für diese Pk. neben dem Widerstandsgesetz rein optische Methoden herangezogen, die aus der Farbe des von ihnen abgebeugten Lichtes, unter der Voraussetzung der optischen Konstanten der Pk., ihre Größe zu berechnen gestatteten[2]). Die Auswahl solcher Pk. ist nun durch mehrfache Umstände bedingt. Es wird sich darum handeln, Pk. mit möglichst starkem Reflexionsvermögen und großer Dichte wegen der leichteren Handhabung und kürzeren Dauer der Experimente zu wählen. Schließlich wollen wir Pk. nehmen, die chemisch unveränderlich bleiben. Gold in Stickstoff wird das geeignete Material ergeben, da auch eine starke Okklusion oder Absorption des Gases hier sehr unwahrscheinlich ist. Auf diese Auswahl hat Ehrenhaft schon längst hingewiesen[3]).

Die Herstellung solcher Pk. kann auf mehrfachem Wege erfolgen. Entweder werden sie zwischen zwei $^1/_2$ cm starken Goldelektroden im elektrischen Bogen erzeugt, oder man gibt ganz fein verteiltes Goldpulver

[1]) F. Neumann, Vorl. über d. Theorie d. Kapillarität 1894. Leipzig.
[2]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **15**, 952, 1916; **16**, 227, 1915, usw.
[3]) F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **12**, 263, 1911.

in ein Kugelrohr aus Quarz und erhitzt mit einem Bunsenbrenner[1]). Wir verwendeten zunächst das letztere Verfahren. Läßt man nach dem Erhitzen den Gasstrom durch den Kondensator streichen, so sieht man die kleinen Gold-Pk. als leuchtende Punkte auf dunklem Hintergrund. Erzeugt man sehr viel solcher Teilchen, so ereignet es sich nach einiger Zeit, daß hie und da mehrere Teilchen zusammentreten und im Gase ein ähnliches Koagulum bilden, wie es in Flüssigkeiten bekannt ist. Es ist aber ganz unschwierig, mehrfache Teilchen von den einzelnen zu unterscheiden. Denn während die Einzelteilchen sich durch ganz normale Beugungsscheibchen kennzeichnen[2]) und normale, ihren Fallgeschwindigkeiten entsprechende Lichtstärke zeigen, sind die Koagula außerordentlich lichtstark, zeigen auf den ersten Blick unregelmäßige Gestalt und orientieren sich im elektrischen Felde so, daß sie sich mit ihrer Längsrichtung in die Richtung der elektrischen Kraft stellen. Jeder geübte Mikroskopiker wird die erst nach längerer Zeit hie und da auftretenden unregelmäßigen Pk. sofort unterscheiden, dies um so leichter, wenn unter gleichen Verhältnissen zur Beobachtung eine höhere Apertur verwendet wird. Allerdings muß man in diesem Falle, damit man die deutliche Einstellebene in die Mitte der Kondensatorplatten bekommt, einen Kondensator von kleineren Dimensionen mit einem Plattendurchmesser von etwa 3 mm nehmen, wie ihn Ehrenhaft bei seinen ersten Arbeiten bereits verwandte. Auch bei dieser höheren Apertur sind diese Pk. als Einzelteilchen deutlich erkennbar. Wir wollen natürlich die Untersuchungen bloß an diesen Pk. führen, da nur für solche die Ermittlung eines Widerstandsgesetzes einen Sinn hat.

§ 10. Das Widerstandsgesetz am kolloidalen Golde. Nun gehen wir daran, dasselbe Verfahren für das kolloidale Gold anzuwenden, das bei den durch Zerstäuben hergestellten Flüssigkeitstropfen zum Ziele geführt hat. Freilich ist diese Aufgabe beim Gold schwieriger und kann in Anbetracht der kleinen Pk. nicht dieselbe Genauigkeit beanspruchen. Aus der Tabelle 4 ersehen wir, daß die Größen der Radien den Fallgeschwindigkeiten zugeordnet sind. Auch ergibt das Diagramm der Fig. 5, wo die Fallgeschwindigkeiten als Funktion des Druckes (der mittleren freien Weglänge $l$) aufgetragen sind, ein ähnliches Bild wie das entsprechende Diagramm für das Kaliumquecksilberjodid. Es handelt

[1]) Das Kugelrohr beschlägt sich innen nach längerem Erhitzen mit einem rötlichen Niederschlage kolloidalen Goldes.

[2]) Diskussion zum Vortrag: F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **11**, 12, 1910 (Siedentopf).

ich also auch hier um Pk. gleicher Dichte. Bestimmt man nun für eden Pk. getrennt die Konstante $A$ des Widerstandsgesetzes nach der m ersten Teile angegebenen Methode, so findet man die in der Tabelle 5 ngegebenen Werte. Man sieht aber, daß diese Konstanten bedeutend kleiner ausfallen als diejenigen für das $K_4Hg_2J_4$, $BaHgJ_4$, Öl und Selen. Dabei ist der Berechnung die normale Dichte des Goldes zugrunde gelegt.

Die Radien der Au-Pk. fallen in die kolloidale Größenordnung. Es hat also den Anschein, als ob das Widerstandsgesetz für kleine netallische kolloidale Pk. von der Größe $10^{-6}$ cm anders lauten würde als an den großen Flüssigkeitstropfen in der Größenordnung $10^{-5}$ cm, ohne daß wir dies bereits heute mit Sicherheit behaupten wollten.

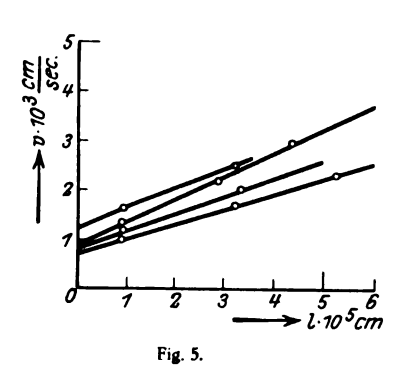



Fig. 5.

Manche Autoren haben aber versucht, umgekehrt zu argumentieren. Denn in den zwei Gleichungen (4) und (5) sind, wenn man die Dichte $\sigma$ als Unbekannte auffaßt, drei unbekannte Größen ($a$, $A$, $\sigma$) vorhanden. Setzt man also in ihnen die Dichte $\sigma$ voraus, so verfügt man über den Radius $a$ und die Konstante $A$[1]). Das ist eben in der Tabelle 4 durchgeführt. Umgekehrt könnte man das $A$ aus den Resultaten an anderen Pk., z. B. $K_4Hg_2J_4$, $BaHgJ_4$, Öl, Selen, nehmen und $\sigma$ bestimmen. Das Resultat dieser Rechnungsweise ist aber sehr unwahrscheinlich. Man findet nämlich auf diesem Wege für Gold Dichten bis 1, z. B. für den Au-Pk. Nr. 10 eine Dichte $\sigma = 1{,}7$ und einen Radius $1{,}95 \cdot 10^{-5}$ cm. Ein nicht zu übersehendes Argument gibt es aber dafür, daß die Goldteilchen kleiner sind als die beobachteten Flüssigkeitströpfchen. Beobachtet man unter denselben Versuchsumständen einen Gold-Pk. und ein

Tabelle 5.

| Pk.-Nr. | $v \cdot 10^3$ | $v_0 \cdot 10^3$ | $\beta$ | $a \cdot 10^5$ cm | $A$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 | 0,957 | 0,711 | 30,35 | 0,54 | 0,23 | 3 |
| 10 | 1,167 | 0,810 | 35,78 | 0,58 | 0,25 | 3 |
| 12 | 1,308 | 0,870 | 46,38 | 0,60 | 0,32 | 5 |
| 7 | 1,101 | 0,881 | 32,40 | 0,61 | 0,22 | 4 |
| 1 | 1,633 | 1,293 | 36,36 | 0,73 | 0,20 | 2 |

[1]) Th. Sexl, Wien. Ber. **132** [2a], 139, 1923.

Kaliumquecksilberjodidtröpfchen, und verstellt man in beiden Fällen ihre deutliche Bildebene, so sieht man die größeren Tropfen auch in den benachbarten Ebenen als große runde Scheiben, während das Gold ausschließlich in seiner scharfen Bildebene sichtbar ist.

§ 11. **Herausfangen und Mikroskopieren der einzelnen Au-Pk.** Es wird also noch der letzte Teil der Arbeit zu erledigen sein, um in der Methode der Größenbestimmung weiterzukommen. Die oben auseinandergesetzte Methode, die bei Flüssigkeiten versagt, wollen wir am Gold anwenden. Die Frage ist entschieden, wenn es gelingt,

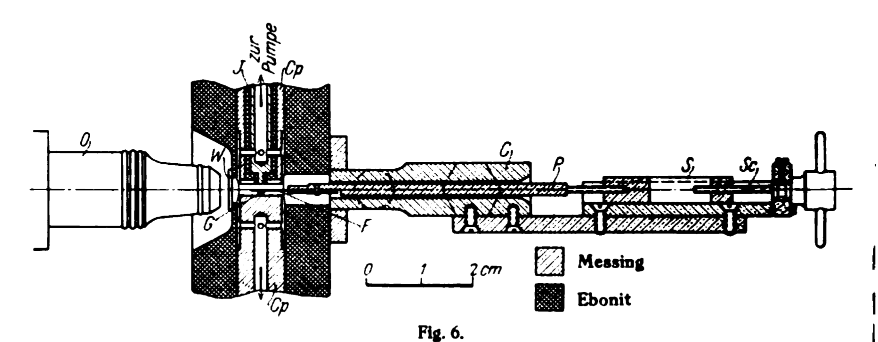



Fig. 6.

*Cp* Kondensatorplatten. *O* Beleuchtungsobjektiv. *F* Silberfolie *C* Messingzylinder. *P* Stift. *S* Schlitten. *Sc* Mikrometerschraube. *G* Glas- (Quarz-) blättchen, 0,1 mm dünn. *W* Glasfenster. *J* Ebonitring zur Isolation des inneren Zylinders der unterteilten oberen Platte.

einen solchen einzelnen Pk. von Gold der Messung zu unterwerfen, dann herauszufangen und im direkten mikroskopischen Bilde auf Gestalt und Struktur zu untersuchen. Es wird nun zum ersten Male ein einzelner Pk. von der Größe $5 \cdot 10^{-6}$ cm und vom Gewicht ungefähr $1 \cdot 10^{-14}$ g, nachdem eine Messung der Fallgeschwindigkeiten an ihm vollzogen war, herausgefangen, niedergeschlagen und ausgemessen werden. Dies ist uns mit nachfolgenden Mitteln gelungen.

An einem Ehrenhaftschen Kondensator mit einem Plattendurchmesser von 9 mm befindet sich, wie die Skizze Fig. 6 anzeigt, seitlich ein metallischer, zylindrischer Ansatz. Durch diesen kann ein Stift mittels einer Mikrometerschraube eingeschoben werden. Die ganze Vorrichtung ist vakuumdicht konstruiert. Vorn am Stifte befindet sich ein metallisches (Silber-) Blättchen von der Dicke 0,06 mm, das in der Mitte ein fein gebohrtes Loch trägt. Unter dieses wird ein dünnes, etwa 0,1 mm. Stück Glas oder Quarz angeklebt.

Zunächst wird der Pk. den üblichen Messungen unterzogen, sodann wird das Blättchen mit größter Vorsicht mittels der Mikrometerschraube

horizontal in den Kondensator eingeschoben. Dabei mußten wir, um den Versuch zu ermöglichen, das Blättchen erden. Nun wird der Pk. mittels der unterteilten oberen Platte (siehe Skizze), die in der Mitte auf ein anderes Potential gebracht werden kann, in den Raum oberhalb des Lochs gezogen, genau zentriert und auf das Glasblättchen mitten durch das Loch des Silberblättchens niedergeschlagen [1]). Öfters sind diese Versuche, einen einzelnen Pk. im Niederschlage zu bekommen, mißlungen. Es gelang aber öfters, einen einzelnen Pk. auf die Mitte des Blättchens zu werfen. Wenn man sodann das Blättchen herausnahm und mit dem Trockensystem $A$ 0,95 absuchte, fand man diesen Pk., jedoch auch noch einen zweiten oder dritten. Diese sind aus einer anderen Einstellebene, ohne daß man den Niederfall beobachten konnte, auf das Blättchen gefallen. Alle diese Pk. waren von nahezu derselben Größe. Sie zeigten, nachdem man sie mit Trockenapertur 0,95 aufgefunden und sodann mit Ölimmersion $A$ 1,3 im direkten Lichte und im Dunkelfelde mikroskopiert hatte, daß es sich durchweg um isodiametrische Pk. handelte, die auf hellem Hintergrunde dunkel, auf dunklem hell erschienen. Es ist bekannt, daß für derartige vereinzelte Körperchen irgend welcher Art die Wirkungsweise des Mikroskopes derjenigen des Fernrohres bei Beobachtung von Fixsternen zu vergleichen ist. „Derartige Gegenstände werden durch das Mikroskop immer sichtbar gemacht, selbst wenn ihre Durchmesser hinter dem zehnten Teile der Wellenlänge zurückbleiben sollten. Ihre Sichtbarkeit hängt unter anderem von dem Lichtkontrast und besonders von der größeren oder geringeren Empfänglichkeit der Retina des beobachtenden Auges für schwache Schatteneffekte ab [2])." „Durchmesser und Gestalt der Bilder werden, sobald die Größe des Objektes unter ein ansehnliches Vielfaches der Wellenlänge hinabgeht, nicht vollständig durch Durchmesser und Gestalt des letzteren bestimmt, sondern hängen von der numerischen Apertur und der Wellenlänge ab." Denn die Distanz zweier Punkte, die mit dem Mikroskop von der Apertur $A$ und der wirksamen Wellenlänge $\lambda$ im äußersten Falle noch wahrgenommen werden kann, beträgt bekanntlich $\frac{\lambda}{2A}$. Das konnten wir auch tatsächlich beobachten. Denn als wir einen dieser Au-Pk. zunächst mit der n-$A$ 0,95 mikroskopierten und die Messung des scheinbaren Radius vorzunehmen versuchten, fanden wir für den Radius z. B. den Wert von etwa

[1]) Selbstverständlich wurde das gereinigte Deckgläschen vor den Versuchen im Mikroskop mit $A$ 0,95 abgesucht und die eventuellen Verunreinigungen registriert.

[2]) L. Dippel, Handb. d. allg. Mikroskopie, 2. Aufl., 1882, S. 317 ff.

$1{,}5 \,.\, 10^{-5}$ cm, als wir dagegen denselben Pk. in Öl einbetteten und mit der n-Apertur 1,3 auszumessen versuchten, fanden wir für den Radius den Wert 0,9 bis $1{,}0 \,.\, 10^{-5}$ cm. Aber auch mit dieser Apertur erschien uns der Pk. noch nicht aufgelöst, sondern es hatte den Anschein, daß der Radius noch kleiner ausfallen würde, wenn wir über eine höhere Apertur verfügten. Das Bild konnte nämlich auch mit dieser Apertur noch nicht scharf eingestellt werden[1]). „Denn es erscheinen solche ganz oder nahezu isodiametrische Körperchen immer als nahezu kreisförmige Scheibchen von einem Durchmesser $\frac{\lambda}{2A}$, sobald ihr wirklicher Durchmesser nach jeder Richtung erheblich kleiner als diese Größe ist.“ „Und dieses Verhalten tritt ausnahmslos ein, mögen die in Frage kommenden Objekte als helle Körperchen auf dunklem oder weniger durchsichtigem Hintergrunde, oder als dunkle Körperchen in hellem Gesichtsfelde erscheinen[2]).“ Beides konnten wir für diese Pk. durch Verstellung der Irisblende erreichen. Der vorliegende Befund würde also, da wir nur mit sichtbarem Licht gearbeitet haben, besagen, daß die Pk. jedenfalls unter $1 \,.\, 10^{-5}$ cm Radius gelegen sind. Würde es eine höhere Apertur für sichtbares Licht geben, so könnten wir den Durchmesser der Pk. reell messen. Man sieht, daß die Mikroskopie des Pk. die Entscheidung schon wenigstens andeutet. Denn würde man solchen Pk. die Dichte 1 bis 1,5 zuschreiben, so müßte ihr Radius doppelt so groß sein, als er nach dem optischen Befunde ausfällt.

§ 12. Ultraviolettaufnahmen des kolloidalen Goldes. Man muß aber zugeben, daß diese Frage erst dann restlos geklärt sein wird, wenn ein reelles Abbild des Pk. photographisch festgehalten ist. Auch dieses ist bereits gelungen.

Es ist bekannt, daß A. Köhler bei Carl Zeiss in Jena Monochromatobjektive aus Quarz mit der Apertur 1,25 nach den Berechnungen von v. Rohr konstruiert hat, die Mikrophotographien von feinsten Strukturen aufzunehmen gestatten. Da das Auflösungsvermögen eines Mikroskopes in demselben Verhältnis gesteigert wird, in dem die Wellenlänge abnimmt, so läßt sich, wenn man die höchste Apertur 1,25 und ultraviolettes Licht von der Wellenlänge 275 $m\mu$ in Anwendung bringt, noch die Distanz $1{,}1 \,.\, 10^{-5}$ cm zweier Punkte getrennt wahrnehmen. Das Auflösungsvermögen wird nämlich, wegen der kleinen Wellenlänge des ultravioletten Lichtes, so

---

[1]) Es wurde auch mit der Apertur 1,3 mit fester Dunkelfeldblende gearbeitet.

[2]) L. Dippel, Handb. d. allg. Mikroskopie, 2. Aufl., 1882, S. 317 ff.

groß, als ein — mit den vorliegenden Mitteln zurzeit nicht herstellbares — Objektiv mit der Apertur 2,5 bei Tageslicht es zeigen würde (relatives Auflösungsvermögen).

Herr Professor A. Köhler in Jena hatte die Liebenswürdigkeit, kleine Se-Kugeln, welche Herr G. Kaiser nach dem Ehrenhaftschen Verfahren durch Verdampfen in Jena erzeugt und auf ein Quarzblättchen niedergeschlagen hatte, in Glycerin eingeschlossen mit Monochromatobjektiv (Brennweite 1,7 mm, n-$A$ 1,25, 1500fache Vergrößerung) ultraviolett aufzunehmen[1]). Aus den beigefügten Photographien (Fig. 7 bis 9) erkennen wir, daß diese Pk. auch noch in den submikroskopischen Größen ihre Kugelgestalt beibehalten.

Es wurde veranlaßt, daß ebensolche Photographien in Wien im Ehrenhaftschen Institut E. Sax[2]) herstellte. Auch diese Photographien ergaben exakte Kugelgestalt. Wir geben die Abbildungen wieder, weil dieses Resultat die Gültigkeit des Widerstandsgesetzes, das ohnehin die Kugelgestalt der Se-Pk. bestätigt, noch weiterhin bekräftigt.

Besonderes Interesse erregen aber die Photographien des kolloidalen Goldes, das auf einer Quarzplatte niedergeschlagen und aufgelöst wurde. Vergleichsweise wurde der Zeisssche Maßstab $1 . 10^{-3}$ cm pro Pars mitphotographiert. Man sieht, daß auch alle diese Pk. in die kolloidale Größenordnung mit Radien von $5 . 10^{-6}$ bis $1 . 10^{-5}$ cm fallen und Kugelgestalt besitzen[3]). Auch ein einzelner kolloidaler Au-Pk. ist aufgenommen worden. Er gibt den Radius $7 . 10^{-6}$ cm in Übereinstimmung

---

[1]) Herrn Professor A. Köhler sei für die Ausführung dieser Photographien der beste Dank ausgesprochen. Er verwandte dazu eine Funkenstrecke von 3,5 cm Länge, einen Wechselstromtransformator von 200 Volt auf 10 000 Volt Spannung, einen Kondensator von 2 . 10 000 cm Kapazität. Die Klemmenspannung an der Primarklemme des Transformators betrug 100 Volt, der Primärstrom 2,5 Amp., die Netzspannung 200 Volt, die Periodenzahl 50. Strom und Spannung waren mit Hitzdrahtinstrumenten gemessen. Das ultraviolette Licht wurde durch einen vierlinsigen Quarzkondensor mit Duplexfrontlinse konzentriert.

[2]) Den Herren G. Kaiser, Assistenten an der Graphischen Versuchsanstalt in Wien, und E. Sax, cand. phil., sei für die Ausfertigung der Photographien der Dank abgestattet. Die Anordnung, deren sich Herr Sax bei der Herstellung der Ultraviolettphotographien bediente, ist der von Köhler ähnlich. Er benutzte bei derselben Funkenstrecke einen Wechselstromtransformator von 110 Volt auf 10 000 Volt und einen Kondensator von derselben Kapazität, wie ihn Köhler verwandte. Die Klemmenspannung an der Primärklemme des Transformators betrug 43 Volt, der Primärstrom 5,6 Amp., die Netzspannung 110 Volt, die Periodenzahl 45.

[3]) Bemerkt sei, daß in den Originalphotographien die Pk. so klein sind, daß deren Reproduktion in einer Zeitschrift schwer möglich wäre. Herr G. Kaiser hatte die Liebenswürdigkeit, diese Photographien leer etwa dreifach zu vergrößern, so daß also die Gesamtvergrößerung der Pk. 4400fach ist.

Fig. 7. Selenkugeln.
Aufgenommen von Prof. Köhler mit Monchromatobjektiv n-Apertur 1,25, Quarzokular 10. Cd-Linie 275 $m\mu$. Vergrößerung 1500fach.

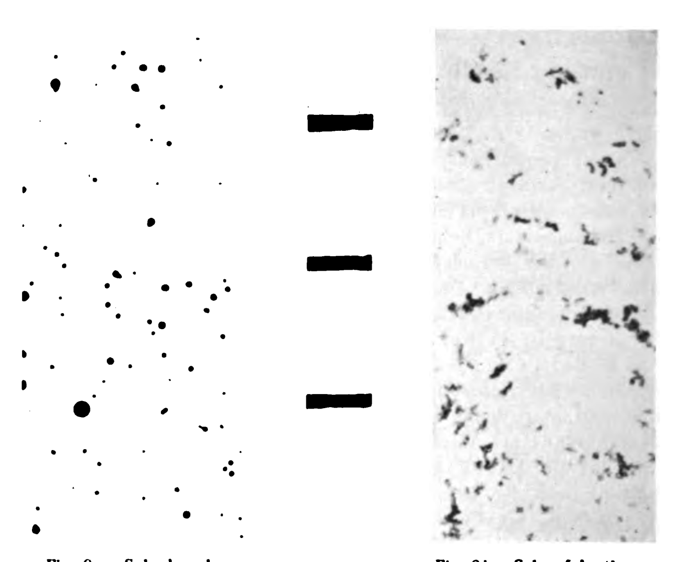


Fig. 8a. Selenkugeln. Fig. 8b. Schwefelantimon.
Aufgenommen mit Monochromatobjektiv n-Apertur 1,25, Quarzokular 10, Cd-Linie 275 $m\mu$. Vergrößerung 1500fach. 1 Pars des Vergleichsmaßstabes = $1 \cdot 10^{-3}$ cm. Phot. Sax.

mit den Resultaten aus dem Widerstandsgesetze und aus dem optischen Befunde. Damit dürfte wohl die vielfach geäußerte Meinung, daß solche Pk. nicht die Kugelgestalt haben, widerlegt sein.

Viele Kugeln auf diesen Mikrophotographien sind kleiner als diejenigen, welche wir zur Beweisführung für die Unterschreitungen des Elementarquantums herangezogen haben. Da aber vielfach die irrige Meinung verbreitet ist, daß in dieser Größenordnung das hochaperturige

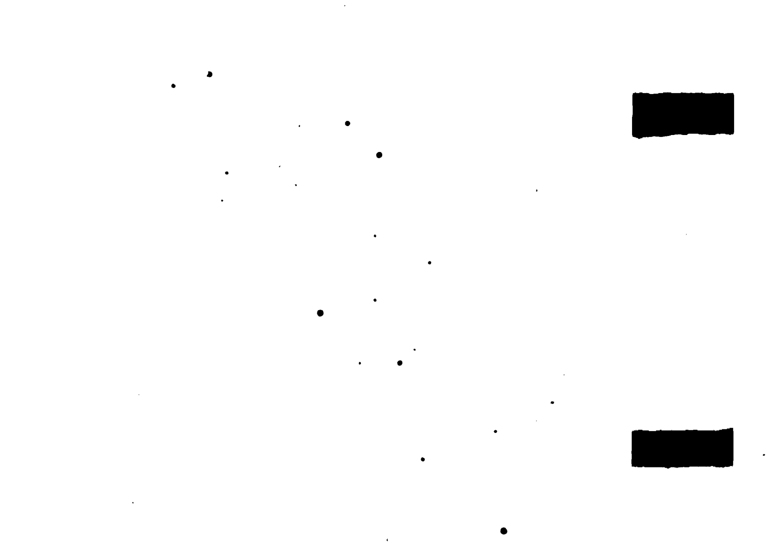


Fig. 9. Goldkugeln.
Aufgenommen mit Monochromatobjektiv n-Apertur 1,25, Quarzokular 10, Cd-Linie 275 $m\mu$.
Das Positiv auf 1 : 4400 vergr. 1 Pars des Vergleichsmaßstabes $1 \,.\, 10^{-3}$ cm.

Mikroskopobjektiv stets kreisrunde Beugungsscheibchen zeichnet, geben wir die mit denselben Hilfsmitteln ausgeführte Mikrophotographie von zerspratztem Schwefelantimon wieder. Hier handelt es sich um typische fetzenförmige, nichtkugelförmige Gestalt.

Zur vollsten Klarstellung der Sachlage sei bemerkt, daß alle Einzelteilchen kolloidalen Goldes, deren Widerstandsgesetz durch Evakuierung ermittelt wurde, für die Konstante $A$ den Wert 0,2 bis 0,3 ergaben, daß alle herausgefangenen Pk. isodiametrisch waren und unter derjenigen Größe lagen, die mit der Apertur 1,3 im sichtbaren Lichte noch ausgemessen werden kann; daß schließlich alle Pk., mit der Ultraviolett-

photographie abgebildet, exakte Kugelgestalt zeigten. Diese Ausmessung aus den die Pk. reell abbildenden Ultraviolettphotographien ergibt die oben erwähnte, aus dem Widerstandsgesetz folgende kolloidale Größe. Es bleibt der Zukunft vorbehalten, diese vielfach nicht unschwierigen und äußerst langwierigen Experimente noch durchaus an demselben Pk. auszuführen.

§ 13. **Über die Beobachtung und Messung kleinster Magnete.** Die Erörterungen des ersten Teiles dieser Arbeit haben reguläres Widerstandsgesetz bis $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm ergeben. Kleinere zerstäubte Flüssigkeitströpfen von der Größenordnung $10^{-6}$ cm konnten wir bisher nicht untersuchen. Wir waren also in dieser Größenordnung auf Gold angewiesen und sind neuerdings zu einem Dilemma gelangt. An der Kugelgestalt und an der Tatsache des Einzelteilchens kann nicht gezweifelt werden. Das Experiment ergibt aber, wie gezeigt, das Produkt $A^2\sigma$ zu klein. Zur weiteren Entscheidung der Frage, ob das Widerstandsgesetz in dieser kolloidalen Größenordnung anders lautet oder ob tatsächlich bei Gold und anderen Metallen im kolloidalen Zustande Anomalien auftreten können, braucht man noch neue Beziehungen. Denn wie schon gezeigt, hatten wir für das Problem der Größenbestimmung zwei Gleichungen mit drei Unbekannten, für die Ladungsbestimmung drei Gleichungen mit vier Unbekannten. Wir müssen also zur Erörterung des Fragenkomplexes hinsichtlich der kolloidalen Metalle, von dem aber die Konstatierung des tatsächlichen Vorhandenseins kleinerer Ladungen als die des Elementarquantums der Elektrizität unabhängig ist (vgl. 1. Teil), noch andere Hilfsmittel heranziehen.

Wir begnügen uns, an dieser Stelle für diese Methode zunächst bloß einen Hinweis zu geben. Ein kleiner, mit der Elektrizitätsmenge $e$ geladener kolloidaler Körper vom Volumen $V$, der Dichte $\sigma$ und der Masse $V\sigma$, möge in Hinkunft unter dem Einflusse dreier Kräfte beobachtet werden. Es wirke auf ihn die Schwerkraft $mg$, die elektrische Kraft $eE$ in einem homogenen elektrischen Felde $E$ und die magnetische Kraft $\varkappa V \mathfrak{H} \frac{d\mathfrak{H}}{dx}$ in einem inhomogenen Felde von der Stärke $\mathfrak{H}$, dessen Gefälle $\frac{d\mathfrak{H}}{dx}$ ist [1]).

Zu diesem Zwecke wird der Ehrenhaftsche Kondensator umkonstruiert und die Symmetrieachse, $x$, des magnetischen Feldes ebenso wie die des elektrischen Feldes vertikal in die Richtung der Schwere orientiert.

[1]) Vgl. F. Ehrenhaft, Sur l'observation et la mesure des plus petits aimants isolés C. R. 182, 1138, 1926.



Man stellt sofort fest, daß die Fundamentalversuche von M. Faraday bis in die kolloidale submikroskopische Größenordnung ihre Gültigkeit behalten. Paramagnetische einzelne Pk. (Fe, Ni, Pt, Tropfen von $Fe\text{-}Cl_3$ in wässeriger Lösung usw.) bewegen sich von den Stellen kleinerer zu den Stellen größerer Feldstärke; diamagnetische kolloidale Pk. (Bi, Se, Te usw.) von Bereichen größerer zu Bereichen kleinerer Feldstärke $\mathfrak{H}$.

Nimmt die axial symmetrische magnetische Kraft von unten nach oben ab, dann wirkt sie auf diamagnetische Körper vertikal nach aufwärts, der Schwerkraft entgegen. Man kann dann die magnetische Kraft in einem Teile des Kondensators so stark machen, daß der Körper schwebt. Es gilt dann die Beziehung

$$V\sigma g = \varkappa V \mathfrak{H} \frac{d\mathfrak{H}}{dx} \quad \text{oder} \quad \frac{\sigma g}{\varkappa} = \mathfrak{H} \frac{d\mathfrak{H}}{dx}.$$

Um dasselbe für paramagnetische Körper auszuführen, muß man die Richtung des magnetischen Feldes, diesfalls also den Kondensator, umkehren.

Heben sich die im allgemeinen Falle drei auf den Pk. wirkenden Kräfte nicht auf, dann muß man berücksichtigen, daß ihre Resultierende $R$ eine Funktion des Ortes ist. Man kann aber, wie die Versuche zeigen, die Geschwindigkeit des einzelnen Pk. mit großer Präzision als Funktion des Ortes bestimmen. Für die vertikale $x$-Achse gilt dann:

$$e E - V\sigma g - \overline{\varkappa V \mathfrak{H} \frac{d\mathfrak{H}}{dx}} = \frac{\overline{v_m}}{B},$$

wobei $\overline{v_m}$ in einem nicht zu großen Bereiche den Mittelwert der Geschwindigkeiten unter dem Einflusse der elektrischen, magnetischen und der Schwerkraft bedeutet. Unterzieht man sodann denselben Pk. lediglich den bisherigen Messungen im Felde der Erdschwere und im elektrischen Felde, sowie bei verschiedenen Drucken, so haben wir eine neue Beziehung gewonnen, wobei allerdings die Suszeptibilität der Kugel als weitere Materialkonstante eintritt, die aber wegen ihrer bei verschiedenen Substanzen stark variierenden Größe die Frage in einem neuen Lichte darzustellen gestattet.

Darüber werden wir an dieser Stelle demnächst weiter berichten.

Wien, Universität III, physikalisches Institut, Ostern 1926.

# Über die Farbenänderung des Bariumplatincyanürs unter der Wirkung der Röntgenstrahlen und beim Erwärmen.

Von **A. Trapesnikow** in Moskau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1926.)

Es wurde spektrophotometrisch die Farbenänderung von Bariumplatincyanürtabletten bei der Belichtung mit R-Strahlen und beim Erwärmen untersucht. Bei einer Röhrenleistung von 45 bis 80 kV und 5,5 bis 2,5 mA verläuft die Farbenänderung eine Zeitlang proportional der Belichtungszeit, worauf eine Sättigungserscheinung zu beobachten ist. Die Reaktion verläuft langsamer, und die Sättigungserscheinung tritt früher ein, wenn man eine teilweise schon ausgenutzte und durch sichtbares Licht wieder grün gefärbte Tablette benutzt. Die Dunkelreaktion (Erwärmen der Tablette) verläuft bei 47 bis 52,3° C im allgemeinen intensiver als bei der Belichtung mit R-Strahlen. Bei 37,3° C verläuft die Dunkelreaktion bedeutend langsamer als die photochemische. In dem Temperaturintervall 37,3 bis 52,3° C wurde der Temperaturkoeffizient der Dunkelreaktion gleich 3.10 ± 0,15 gefunden. Es wurde die Kinetik der Licht,- Röntgen- und Wärmereaktionen miteinander verglichen. Bei der Dunkelreaktion wurde eine „Induktionsperiode" beobachtet. Nach dieser „Induktionsperiode" scheint die Kinetik der drei Reaktionen denselben Charakter zu haben. Es wurden noch Reflexionskurven der verschieden gefärbten Bariumplatincyanürtabletten aufgenommen. Die einfache aktive Reflexionsbande $\lambda = 480$ bis 570 m$\mu$ hat ein Maximum für $\lambda \simeq 520$ m$\mu$, wo die maximale Reflexionsänderung stattfindet.

Die Kinetik der chemischen Reaktionen, welche bei der Belichtung mit Röntgenstrahlen verlaufen, ist uns wenig bekannt. Außer den Gesetzen der Schwärzung der photographischen Platte, welche Glocker[1]) eingehend untersucht und mit der entsprechenden Lichtreaktion verglichen hat, und den Beobachtungen von Bayley[2]) über die Farbenänderung von Halogensalzen der Alkalimetalle findet man, soviel mir bekannt ist, in der Literatur keine Angaben über systematische Beobachtungen des Verlaufes von chemischen Reaktionen, welche bei der Wirkung der R-Strahlen stattfinden.

Es werden jedoch einige solche Reaktionen häufig in der Dosimetrie verwendet, und es bietet ein gewisses Interesse deren Kinetik näher zu untersuchen.

Es ist schon längst bekannt, daß das Bariumplatincyanür seine grüne Farbe sowohl unter der Wirkung der R-Strahlen als auch beim Erwärmen in Gelb und Orange ändert, und daß die photochemische (Röntgenreaktion) durch sichtbares Licht rückgängig gemacht wird. Nach Bor-

[1]) Glocker, Fortschr. d. Röntgenstr. **29**, 100, 1922.
[2]) Bayley, Phys. Rev. **24**, 495, 1924.



dier[1]) hat man es hier mit dem Entweichen eines Teiles von Kristallwasser aus dem Präparate (Röntgenstrahlen und Wärme) und mit der Wiederaufnahme desselben beim Belichten mit sichtbaren Strahlen zu tun.

Wegen seiner ziemlich komplizierten chemischen Zusammensetzung bietet dies Präparat einige Schwierigkeiten, die hier stattfindenden elementaren physikochemischen Prozesse völlig aufzuklären und einen quantitativen Zusammenhang zwischen allen dabei ins Spiel tretenden Faktoren aufzustellen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die Kinetik der drei: Licht,- Röntgen- und Wärmereaktionen qualitativ zu untersuchen und miteinander zu vergleichen.

Die Meßmethode. Als Untersuchungsobjekt dienten Bariumplatincyanürtabletten aus einem Sabouraud-Noiré-Dosimeter. Je nach der Zu-

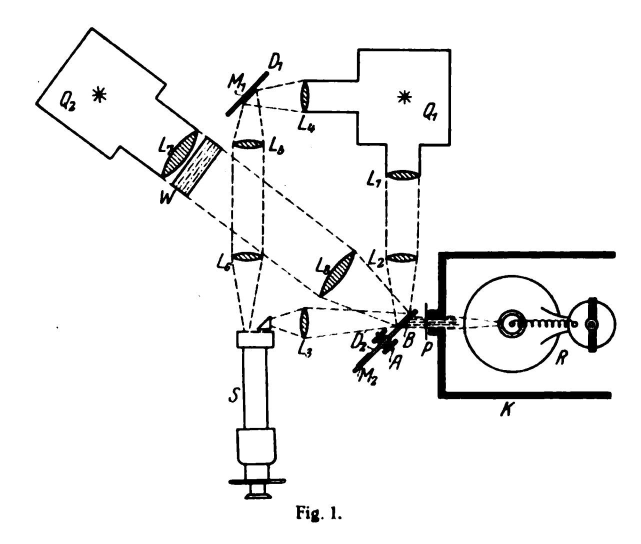



Fig. 1.

bereitungsmethode wird das reine Bariumplatincyanür durch die chemischen Formeln ausgedrückt: $BaPt(CN)_4 + 4H_2O$ oder $Pt_5Ba_6(CN)_{22} + 22H_2O$[2]).

Die verwendeten Tabletten hatten einen Durchmesser von 8,53 mm, und ihre Dicke betrug 0,63 mm mit dem Papier, auf welchem sie gewöhnlich angeklebt sind, und 0,27 mm ohne Papierunterlage. Die Oberfläche einer solchen Tablette war feinkristallinisch, so daß das von ihr

---

1) Bordier, Arch. d'électr. méd. **14**, 363, 415, 1906. Zitiert nach Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **10**, 194, 1906.

2) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **5**, Abt. 3, S. 844, 1916.

reflektierte Licht mit genügender Annäherung als diffus reflektiertes betrachtet werden konnte.

Die zu untersuchende Tablette $B$ (Fig. 1) war vor dem Fenster des Schutzbleikastens $K$ angeordnet, in welchem sich die Röntgenröhre $R$ befand. Das R-Strahlenbündel durchsetzte den schwarzen Papierschirm oder das Al-Filter $P$, fiel auf die Rückseite der Tablette und rief nach einiger Zeit eine Farbenänderung des Präparates hervor. Diese Farbenänderung wurde mit Hilfe des König-Martensschen Spektrophotometers $S$ beobachtet. Die Einstellungen des Nicols auf gleiche Feldhelligkeiten wurden bei der Belichtung der Vorderseite der Tablette mit der $^1/_2$-Watt-600-Kerzenlampe $Q_1$ vorgenommen. Das Strahlenbündel gelangte nach dem Durchgang der Linsen $L_1$, $L_2$ und $L_3$ in den rechten Schlitz des Spektrophotometers. Von derselben Lampe fiel ein Strahlenbündel durch die Linse $L_4$ auf das Magnesiumoxydkreischen $M_1$, welches auf der schwarzen Papierscheibe $D_1$ aufgetragen war. Nach Durchsetzen der Linsen $L_5$ und $L_6$ gelangte dies Strahlenbündel zum linken Spektrophotometerschlitz. Die Tablette $B$ befand sich in einer kreisförmigen Öffnung einer großen Scheibe $D_2$. Durch Drehung der Scheibe um die horizontale Achse $A$ konnte man anstatt der Tablette das Magnesiumoxydkreischen $M_2$ unter das Lichtstrahlenbündel $Q_1$, $L_1$, $L_2$ bringen und dann die Tablette wieder genau einstellen. Dies ermöglichte die Spektrophotometereinstellung bzw. eine Nullpunktsverschiebung zu kontrollieren. Die vertikal stehende Ebene der Kreisscheibe $D_2$ bildete einen Winkel von etwa 45$^0$ mit der Vertikalebene, in welcher die Achse des Strahlenbündels $Q_1$, $L_1$, $L_2$ lag. Die Entfernung der Tablette von der Antikathode betrug 45 cm.

Bei der Untersuchung der Wirkung des sichtbaren Lichtes auf die gefärbte Tablette wurde letztere mit der $^1/_2$-Watt-1000 Kerzenlampe $Q_2$ belichtet. Die Lampe befand sich in einer Entfernung von 73 cm von der Tablette. Um die Wärmewirkung der Strahlen auszuschließen, durchsetzten die Strahlen den 16 cm dicken Wasserfilter $W$. Die Linsen $L_7$ und $L_8$ konzentrierten das Licht auf die Tablettenoberfläche.

Um den Einfluß der Wärme auf die Tablette zu untersuchen, wurde hinter dem Präparat zwischen $B$ und $P$ in einer Entfernung von 2,5 bis 3 cm eine Heizspule (Regulierwiderstand), welche mit städtischem Wechselstrom gespeist wurde, aufgestellt. Zwischen der Heizspule und der Tablette, möglichst nahe zur letzteren, befand sich ein Thermometer.

Als Ausgangspunkt der spektrophotometrischen Messungen diente die Formel:

$$J_s = J_0 \, e^{-KC} . (1 - R),$$

wo $J_0$ die Intensität des auf die Tablette einfallenden Lichtes, $J_s$ die Intensität des von der Tablette diffus reflektierten, nach dem rechten Spektrophotometerschlitz gelangenden Lichtes, $R = \frac{J_r}{J_0}$ das Reflexionsvermögen der Tablette, $K$ den Absorptionskoeffizienten, $C$ die Konzentration der lichtempfindlichen Komponente bedeuten.

Wenn man annimmt, daß für unser Präparat, welches eine feinkristallinische Struktur hat, das Reflexionsvermögen konstant bleibt, also $(1 - R) = \text{const} = A'$ setzt, und die wohl bekannte Spektrophotometerformel[1]) berücksichtigt, so erhält man leicht für die Konzentration $C$ den folgenden Ausdruck:

$$C = A \lg \operatorname{tg} \alpha - B. \quad (1)$$

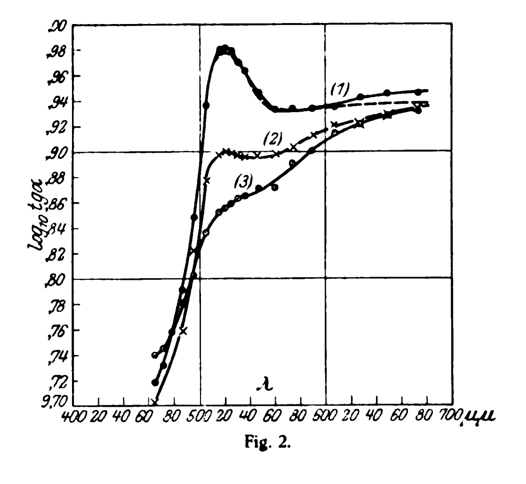


Fig. 2.

Dabei bedeuten: $A = \frac{2}{K \lg e}$, $B = \frac{\lg A' - \lg B'}{K \lg e}$, $B'$ das Verhältnis der Intensität $J_0'$ des in den linken Schlitz einfallenden Lichtes zur Intensität $J_0$ des auf die Oberfläche der Tablette von derselben Lampe auffallenden, und $\alpha$ den Einstellungswinkel des Nicols. Die Formel (1) zeigt, daß bei den gemachten Annahmen die Konzentration $C$ der lichtempfindlichen Komponente und die Logarithmen der Tangenten der Einstellungswinkel miteinander linear verbunden sind.

Wenn die Konzentration $C$ sich unter der Wirkung der Röntgenstrahlen, des sichtbaren Lichtes oder der Wärme ändert, so bekommen wir für die absolute Größe der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dC}{dt} = A \frac{d \lg \operatorname{tg} \alpha}{dt}. \quad (2)$$

---

1) Martens und Grünbaum, Ann. d. Phys. (4) **12**, 984, 1903.

Versuchsergebnisse. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Reflexion von der Wellenlänge hat ergeben, daß die Reflexionskurve einer frischen (grünen) Tablette einen wohlausgesprochenen Buckel im Gebiete $\lambda = 480$ bis $570\,\mathrm{m}\mu$ mit einem Maximum für $\lambda = 515$ bis $525\,\mathrm{m}\mu$ aufweist. Die gestrichelte Kurve (1) (ohne Punkte) der Fig. 2 ergibt das Mittel aller entsprechenden Beobachtungen. Bei der Änderung der grünen Farbe der Tablette unter der Wirkung der R-Strahlen und der Wärme änderte sich die Reflexion hauptsächlich im Gebiete des Buckels. Da man es hier folglich mit einer einfachen aktiven Bande zu tun hatte,

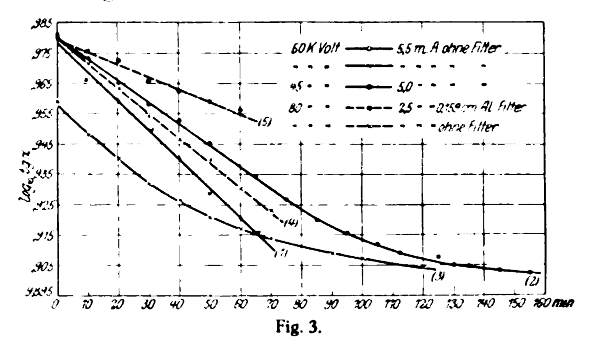



Fig. 3.

war es erlaubt[1]), den Verlauf der Reaktion nur im Gebiete der maximalen Reflexionsänderung zu beobachten. Aus diesem Grunde wurden die Messungen für $\lambda = 520\,\mathrm{m}\mu$ ausgeführt.

1. Die Wirkung der Röntgenstrahlen. In der Fig. 3 sind einige der experimentell erhaltenen Kurven der Farbenänderung bei der Belichtung mit R-Strahlen angegeben. Auf der Abszissenachse ist die Belichtungszeit in Minuten, auf der Ordinatenachse sind die gewöhnlichen Logarithmen der Tangenten der Einstellungswinkel des Nicols aufgetragen.

Die Kurve (1) ist bei 50 kV, 5,5 mA und unfiltrierter Strahlung erhalten. Die entsprechende minimale Wellenlänge, nach der bekannten Formel von Duane und Hunt ausgerechnet, ist gleich 0,25 Å. Als Strahlenquelle diente eine SIederöhre D. D. L. M. von Müller-Hamburg mit W-Antikathode.

Die Kurve (2) ist bei 45 kV, 5,0 mA, $\lambda_{\min} = 0{,}27$ Å, unfiltrierter Strahlung erhalten. Siederöhre D. S. W. Gundelach-Gehlberg, W-Antikathode.

Die Kurve (4) bei 80 kV, 2,5 mA, $\lambda_{\min} = 0{,}15$ Å ohne Filter. Siederöhre für Tiefentherapie D. D. O. Müller, Pt-Antikathode.

[1]) P. Lasareff, Das Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum, Ann. d. Phys. (4) **24**, 661, 1907; (4) **37**, 812, 1912.

Die Kurve (5): dieselbe Röhre, dieselbe Belastung wie im Falle (4), nur wurden die Strahlen durch ein 0,159 cm dickes Al-Filter durchgelassen.

Jede dieser vier Kurven wurde mit einer frischen Tablette aufgenommen. Die Kurve (3) ist mit derselben Röhre und derselben Belastung wie die Kurve (1) erhalten. Die Tablette war aber teilweise ausgenutzt. Nach der Aufnahme der Kurve (1) wurde nämlich die gelb gewordene Tablette der Wirkung des sichtbaren Lichtes ausgesetzt und die Kurve der rückläufigen Reaktion beobachtet. Danach wurde sie wieder mit R-Strahlen belichtet, nochmals der Lichtwirkung ausgesetzt und erst nach den darauf folgenden, einer Röntgen- und einer Lichtreaktion, wurde die Kurve (3) erhalten. Die Ordinatendifferenz der Anfangspunkte der Kurven (1) und (3) zeigt somit die Residualfarbe der Tablette nach mehrmaliger Wirkung der R-Strahlen. Ein Vergleich der Tablettenfarbe mit der „Teinte *B*“ des Sabouraud-Noiré-Dosimeters [1]) zeigte, daß nach der 66 Minuten langen R-Strahlenwirkung [Kurve (1)] das Präparat diese Musterfarbe erreicht hatte. Nach der Aufnahme der Kurven (2) und (3) waren die Tabletten etwas dunkler als das Muster.

Die Reflexionskurve, welche nach der Reaktion (2) erhalten wurde, ist in der Fig. 2 als (2) bezeichnet. Die ausgezogene Kurve (1) der Fig. 2 gibt die Reflexion derselben Tablette vor der Reaktion. Mit gefilterter Strahlung [Kurve (5)] war die Farbenänderung nach 60 Minuten Belichtung eine sehr geringe [2]).

Da bei den hier beschriebenen Versuchen keine besonderen Energie- und Absorptionsmessungen vorgenommen und nur die Röhrenleistung ermittelt wurde [3]), kann man keinen Schluß auf die Abhängigkeit der Farbenänderung von der Röhrenhärte ziehen. Aus der Betrachtung der Kurven der Fig. 3 kann man nur schließen, daß das Filtrieren die Reaktion verlangsamt und daß außer der Röhrenhärte deren Strombelastung einen Einfluß ausübt.

2. Die Wirkung des sichtbaren Lichtes. Das unter der Wirkung der R-Strahlen gelb gewordene Präparat wurde mit der Lampe $Q_2$

[1]) Der Farbenvergleich wurde immer bei der Belichtung des Präparates mit einer 16-Kerzen-Kohlenfadenglühlampe, welche sich in einer Entfernung von 1 m von der Tablette hinter dem Beobachter befand, ausgeführt.

[2]) Bei einer Entfernung der Tablette von der Antikathode gleich 22,5 cm, wie es ungefähr in der medizinischen Praxis üblich ist, reduzieren sich die hier angeführten Belichtungszeiten auf ein Viertel.

[3]) Die Spannung wurde mit Hilfe einer Funkenstrecke zwischen zwei gut polierten Kugeln mit einem Durchmesser von 5 cm gemessen.





belichtet. Nach bestimmten Zeitintervallen wurde die Lampe ausgelöscht und das Nicol auf die gleiche Feldhelligkeit bei der Belichtung mit der Lampe $Q_1$ eingestellt. Die Restitution der gelben Farbe in die grüne wird durch die Kurven der Fig. 4 illustriert. Auf der Abszissenachse ist wieder die Belichtungszeit, auf der Ordinatenachse sind die $\log_{10} \mathrm{tg}\,\alpha$ aufgetragen.

Die Kurve (1) zeigt das Wiedergewinnen der grünen Farbe, welches der Reaktion (1) der Fig. 3 folgte.

Die Kurve (2) der Fig. 4 gibt den Gang der Lichtreaktion für eine Tablette, welche vorher im ganzen während fünf Stunden (mit drei dazwischen liegenden zweistündigen Lichtreaktionen) der Wirkung der R-Strahlen ausgesetzt wurde. [Die Röntgenreaktion, welche der Kurve (2) voranging, wird durch die Kurve (3) der Fig. 3 dargestellt.]

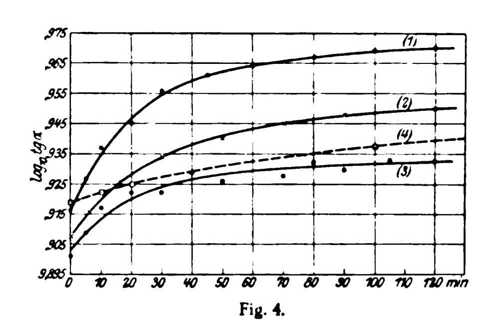


Fig. 4.

Die Kurve (3) der Fig. 4 veranschaulicht den Gang einer Lichtreaktion nach einer ununterbrochenen 155 Minuten langen Belichtung mit R-Strahlen. [Kurve (2) der Fig. 3.]

Die Kurve (3) wurde mit einer Tablette erhalten, welche durch R-Strahlen dunkler gelb gefärbt wurde als die vor der Lichtreaktion (2) der Fig. 4 „mehr grün enthaltende“ Tablette. Ein Vergleich der Kurven (1), (2) und (3) der Fig. 4 zeigt, daß je länger eine Bariumplatincyanürtablette der Wirkung der R-Strahlen ausgesetzt wurde und je intensiver gelb sie gefärbt war, um so unvollständiger die Wiederherstellung der grünen Farbe im sichtbaren Lichte wird. Holzknecht[1]) schreibt diese Residualfarbe der Wärmewirkung der R-Strahlen zu.

Kontrollversuche haben gezeigt, daß das Wasserfilter die Wärmestrahlen praktisch vollständig absorbiert. Eine mehrstündige Belichtung einer frischen (grünen) Tablette, sowohl mit weißem Lichte als auch mit verschiedenen Spektralgebieten (mit Glasfilter abgesondert), rief keine Farbenänderung hervor.

3. Die Dunkelreaktion (Wirkung der Wärme). Wie oben beschrieben, wurde die Tablette mit Hilfe einer Heizspule erwärmt. Nach bestimmten Zeitintervallen, gleich nach dem Stromschluß, wurde

[1]) Holzknecht, Fortschr. d. Röntgenstr. **15**, 372, 1910.

die Tablette mit der Lampe $Q_1$ belichtet und die Nicoleinstellung abgelesen. Zugleich wurde die Temperatur notiert. Die Beobachtungen beschränken sich auf das Temperaturintervall 16 bis 54° C. Jedoch konnte man die Farbenänderung bequem nur von etwa 37° C anfangend beobachten. Bei niedrigeren Temperaturen verlief die Reaktion zu langsam[1]).

Die Isothermen (1), (2), (3) und (4) der Fig. 5 veranschaulichen den Gang der Abnahme der grünen Farbe bei verschiedenen Temperaturen. Auf den Koordinatenachsen sind dabei wie früher die Zeit in Minuten

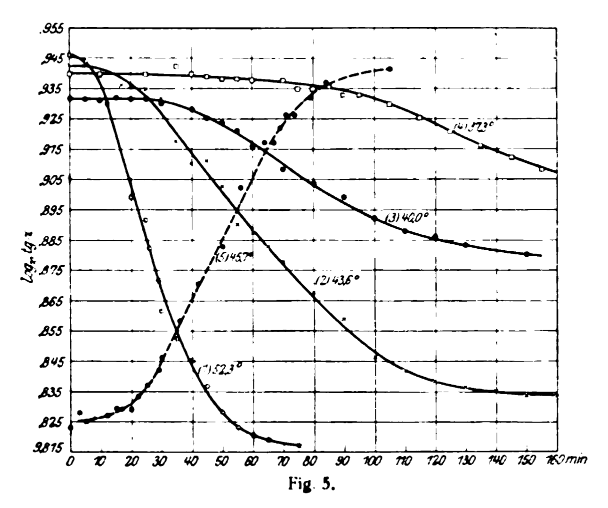



Fig. 5.

und die $\log_{10} tg\alpha$ aufgetragen. Die Belichtungszeit wird von dem Moment gezählt, wo sich die Temperatur der entsprechenden Isotherme eingestellt hat.

Wenn man diese Kurven mit denjenigen der Fig. 3 vergleicht, so fällt bei den niedrigeren Temperaturen ein Nichtvorhandensein der Reaktion während eines gewissen Zeitintervalles ins Auge. Je höher die Temperatur ist, um so kleiner wird dieses Zeitintervall. Die Reaktion verläuft mit einer Beschleunigung, erreicht ein Geschwindigkeitsmaximum, worauf die Geschwindigkeit wieder abnimmt. Bei ein und derselben Temperatur dauerte diese „Induktionsperiode" länger, wenn man ein Präparat erwärmte, welches vorher teilweise ausgenutzt war, sei es durch R-Strahlenwirkung oder durch Erwärmen.

---

[1]) Colombo, Fortschr. d. Röntgenstr. **10**, 102, 1906, beobachtete eine bedeutende Farbenänderung des Bariumplatincyanürs bei 28° C in der Nähe einer Glühlampe nach einer sechsstündigen Belichtung.

Die Beobachtung einer solchen „Induktionsperiode“ verlangte jedenfalls die Kontrollversuche. Man konnte nämlich erstens vermuten, daß die Verspätung des Eintretens der Dunkelreaktion und ihr langsamer Verlauf am Anfang derselben die Folge eines langsamen Wärmeüberganges von der Heizspule (welche sich hinter der Rückseite des Präparates befand) zur Vorderseite der Tablette war. Zweitens mußte noch kontrolliert werden, ob man sicher sein konnte, daß ein Wärmegleichgewicht an der Vorderseite der Tablette bestand, denn als Anzeiger dafür diente nur das Thermometer, welches hinter dem Präparat aufgestellt war.

Um zu klären, ob die Erwärmung des Präparates von seiner einen oder anderen Seite einen Unterschied in dem Reaktionsverlauf hervorrufen konnte, wurde die Heizspule vor der zu beobachtenden Tablettenoberfläche aufgestellt. Diese Lagenänderung der Heizspule übte keinen Einfluß auf den Charakter der Kurven aus. Die Kurve (3) der Fig. 5 wurde bei einer Erwärmung der Tablette von ihrer Vorderseite erhalten.

Mit Hilfe eines Thermoelementes, welches mit seiner Lötstelle die Vorderseite der Tablette berührte, wurde untersucht, wie sich das Wärmegleichgewicht an dieser Oberfläche im Vergleich mit den Thermometerangaben einstellte. Bei den Versuchen wurde nur ein Temperatursprung beobachtet, welcher dauernd konstant blieb. Eine Eichkurve erlaubte die am Thermometer abgelesenen Temperaturen zu korrigieren [1]). Eine Verspätung der Temperatureinstellung an der Vorderseite der Tablette wurde nicht beobachtet.

Vor und nach den Wärmereaktionen wurden auch Reflexionskurven aufgenommen und ein Vergleich der Tablettenfarbe mit dem Dosimetermuster angestellt. Bei den Wärmereaktionen konnte die grüne Farbe der Tablette leichter in eine Orangefarbe übergeführt werden als durch R-Strahlenwirkung. Als Beispiel einer Reihe von Reflexionskurven, welche nach den Dunkelreaktionen erhalten wurden, dient die Kurve (3) der Fig. 2. Sie wurde nach einer Erwärmung während 230 Minuten bei 42,2° C erhalten. Der Charakter der Reflexionskurven blieb derselbe wie nach der Wirkung der R-Strahlen, allein der Buckel $\lambda = 500$ bis $560\ m\mu$ konnte durch Erwärmen leichter zum Verschwinden gebracht werden.

Nach den Angaben von Holzknecht (l. c.) wird die Nachfarbe der Tablette, welche durch Wärme, mechanische Einwirkung oder Austrocknen

[1]) Bei allen Temperaturangaben sind diese Korrektionen berücksichtigt.



im Exsikkator hervorgerufen wurde, durch sichtbares Licht nicht zum Verschwinden gebracht. Meine diesbezüglichen Beobachtungen berechtigen jedoch zu der Annahme, daß das sichtbare Licht eine durch Erwärmen gelb gefärbte Tablette reversibel wieder grün färbt, aber die Reaktion verläuft in diesem Falle sehr langsam und tritt nicht immer ein. Man konnte nämlich die Zunahme der grünen Farbe bei der Belichtung mit der 1000-Kerzen-Lampe spektrophotometrisch verfolgen, wenn die Tablette durch Erwärmen nicht sehr intensiv gelb gefärbt wurde[1]). Als Beispiel einer Reihe solcher Beobachtungen dient die Kurve (4) der Fig. 4, deren Ende außerhalb der Zeichnung liegt, da eine Zunahme der grünen Farbe während der nachfolgenden 6 Stunden Belichtung zu beobachten war.

Die nach dem Erwärmen orangefarbigen, ziegelroten Tabletten änderten ihre Farbe im sichtbaren Lichte nicht. Jedoch muß ich bemerken, daß 2 Proz. solcher Versuche negative Resultate mit einem Farbenton ergeben haben, welcher etwa derselbe war wie in den Fällen, wo man eine die grüne Farbe wiederherstellende Lichtwirkung (nach den W ä r m e - r e a k t i o n e n) beobachten konnte.

Wie gesagt. verläuft die Lichtreaktion im letzteren Falle sehr langsam. So konnte man die photochemische Reaktion an den gelben Tabletten, welche vorher der Wirkung der R-Strahlen ausgesetzt wurden, nach einer zweistündigen Lichtwirkung praktisch als beendet ansehen, während nach einer Dunkelreaktion die Lichtwirkung noch nach einer siebenstündigen Belichtung beobachtet werden konnte. Nach 16 bis 24 Stunden zeigten die Kurven eine deutliche Sättigungserscheinung.

Manchmal konnte auch im Dunkeln ein teilweises Verschwinden der gelben Farbe beobachtet werden. Aber dies bekannte „Nachlassen der Farbe“ erfolgte sehr schnell (es dauerte einige Sekunden bis höchstens 10 bis 15 Minuten), worauf die Farbe ungeändert blieb. Wenn einige Minuten nach dem Aufhören der R-Strahlenwirkung kein Nachlassen der Farbe im Dunkeln stattfand, konnte die Spektrophotometereinstellung während 24 Stunden und mehr ungeändert bleiben. Nach den Wärmereaktionen habe ich dies „Nachlassen“ nicht beobachtet.

4. D i e K i n e t i k. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde graphisch bestimmt, indem entsprechend der Gleichung (2) die Tangenten an die experimentell erhaltenen Kurven der Fig. 3, 4 und 5 konstruiert wurden.

---

[1]) Den Grad der Färbung konnte ich nicht angeben; jedenfalls mußte die Tablette nicht ziegelrot geworden sein und der Buckel $\lambda = 500$ bis $560\ m\mu$ der Reflexionskurve mußte noch gut ausgesprochen sein.



Die absoluten Größen $\frac{d \log_{10} \operatorname{tg} \alpha}{d t}$ wurden auf der Ordinatenachse als Funktion der Belichtungs- bzw. der Erwärmungszeit aufgetragen. Die Kurven (1), (2) und (3) der Fig. 6 stellen die Geschwindigkeitsänderung der Reaktionen dar, welche bei der Belichtung mit R-Strahlen beobachtet wurden. Diese Kurven entsprechen den Versuchskurven (1), (2) und (3) der Fig. 3. Die Kurven (4), (5) und (6) zeigen die Geschwindigkeitsänderung der Wärmereaktionen (1), (2) und (3) der Fig. 5. Die gestrichelten Kurven (1'), (2') und (3') entsprechen den Lichtreaktionen (1), (3) und (2) der Fig. 4. Ein Vergleich der Kurven der Fig. 6 zeigt, daß nach der „Induktionsperiode" die Kinetik der Dunkelreaktionen

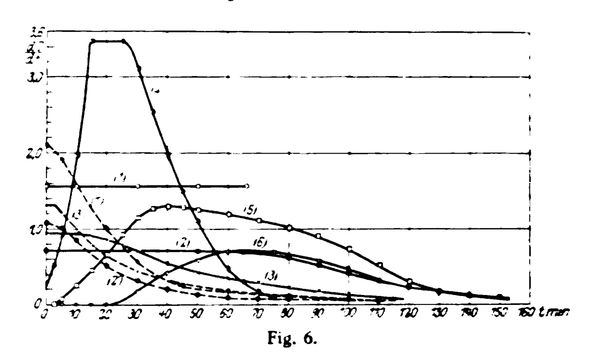


Fig. 6.

dem Anschein nach denselben Charakter hat wie die Kinetik der Röntgen- und der Lichtreaktionen. So unterscheidet sich z. B. der Verlauf der Kurve (4), nachdem 25 Minuten vom Anfang der Reaktion an verflossen sind, qualitativ nicht wesentlich von den Kurven (1'), (2'), (3').

Mit Hilfe der Geschwindigkeitskurven der Dunkelreaktion bei verschiedenen Temperaturen wurde der Temperaturkoeffizient bestimmt. Er wurde nach der üblichen Formel $\eta = \left[\left(\frac{d C}{d t}\right)_2 : \left(\frac{d C}{d t}\right)_1\right]^{\frac{10}{T_2 - T_1}}$ berechnet, wobei für die Geschwindigkeit bei irgend einer Temperatur das Maximum der Geschwindigkeit genommen wurde. Das ganze Beobachtungsmaterial ergibt für das Temperaturintervall 37,3 bis 52,3° C den Wert 3,10 ± 0,15, einen Wert, welcher an der oberen Grenze der gewöhnlich zu beobachtenden Temperaturkoeffizienten der Dunkelreaktionen liegt [1]).

Durch die Kurven der Fig. 7 ist die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration $C$ der photoaktiven Komponente dargestellt.

---

[1]) Vgl. z. B. S. J. Wawilow, Arch. des Sciences phys. 1, 22, 1918, Nr. 12 (Moskau).

Nach Gleichung (1) kann man nämlich die Ordinaten der Experimentalkurven der Fig. 3, 4 und 5 als proportional der Konzentration der photoaktiven Komponente betrachten. In der Fig. 7 ist die Konzentration auf der Abszissenachse für jede frische (grüne) Tablette gleich 100 gesetzt und stellt in etwas größerem Maßstabe die Anfangsordinate der Kurve (1) der Fig. 5 dar, welche Kurve von allen beobachteten die am weitesten vorgeschrittene Reaktion darstellt. Von dieser für die grünen Tabletten gemeinsamen Anfangsordinate ($t = 0$) ausgehend, konnte aus der Abnahme des $\log_{10} \operatorname{tg} \alpha$ (oder aus der Zunahme dieser Größe für die Lichtreaktionen) die Konzentrationsänderung für jede Reaktion verfolgt und als Abszisse in der Fig. 7 aufgetragen werden. In dieser Figur sind die Röntgenreaktionen durch ausgezogene, die Lichtreaktionen durch gestrichelte Kurven dargestellt. Die strichpunktierten Linien, welche die

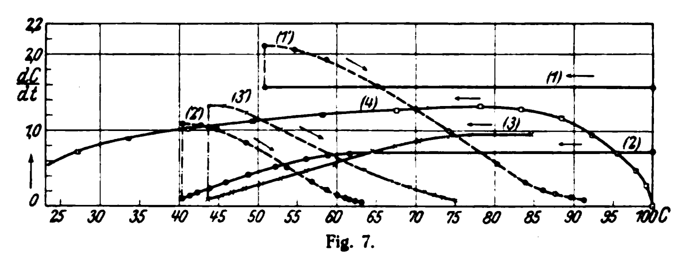



Fig. 7.

Kurven mit der gleichen Numerierung verbinden, sollen nochmals andeuten, welcher Röntgenreaktion die sofort nachher beobachtete Lichtreaktion entspricht. Die kleinen Pleile deuten die Richtung der Reaktion im Sinne der Ab- oder Zunahme der „Menge“ der grünen Farbe an. Diese sechs Kurven entsprechen den Experimentalkurven der Fig. 3 und 4 und den Geschwindigkeitskurven (1), (2), (3), (1'), (2'), (3') der Fig. 6. Zum Vergleich ist die Kinetik einer Dunkelreaktion [Kurve (4)], welche der Experimentalkurve (2) der Fig. 5 entspricht, angegeben.

Aus dem Vergleich der Kurven (1) und (3) der Fig. 7 ersieht man, wie die Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangsfarbe der Tablette abhängt. Dieser Unterschied in dem Verlauf der Geschwindigkeitsänderung bestätigt die Beobachtungen von Bordier (l. c.) über die Empfindlichkeitsänderung von Tabletten, welche schon benutzt wurden, wenn sie auch unter der Lichtwirkung ihre gelbe Nachfarbe verloren hatten.

In der Fig. 8 ist endlich die Kinetik einiger Dunkelreaktionen dargestellt. Der Verlauf der Kurven zeigt, wie die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Konzentration der lichtempfindlichen Komponente

von der Temperatur abhängt: je niedriger die Temperatur ist, desto langsamer wird das Geschwindigkeitsmaximum erreicht, und desto schwieriger ist es, die Reaktion zu Ende zu bringen. Die Kurven (1) und (4) entsprechen den Kurven (4) und (5) der Fig. 6. Zum Vergleich ist die Kinetik einer Röntgenreaktion — Kurve (6) — und einer Lichtreaktion — Kurve (7) — dargestellt.

Der Vergleich aller Kurven der Fig. 7 und 8 untereinander erlaubt es anzunehmen, daß nachdem bei den Dunkelreaktionen die „Induktionsperiode“ beendet ist, das Gesetz der Geschwindigkeitsänderung mit der Konzentrationsänderung für die beiden photochemischen und für die Dunkelreaktion dem Anschein nach das gleiche ist.

Wenn man die Farbenänderung des Bariumplatincyanürs auf den Verlust bzw. die Wiederaufnahme von Kristallwasser zurückführt, so

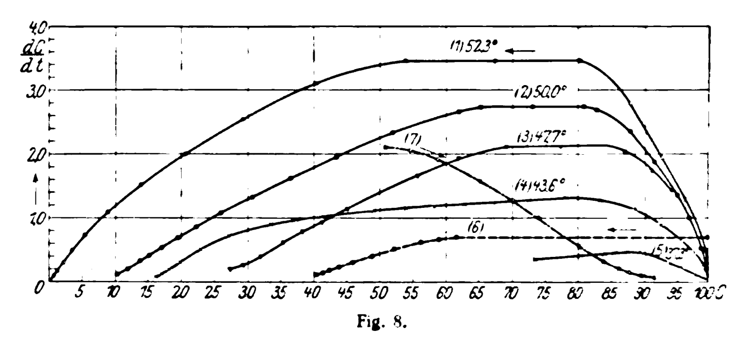



Fig. 8.

sollte man ähnliche Kurven mit einem anderen kristallinischen Stoffe erhalten, bei dem man sicher ist, daß man es wirklich mit einer Entwässerung zu tun hat. Die beobachtete „Induktionsperiode“ sollte z. B. beim Erwärmen von Kupfersulfat zum Vorschein kommen. Mit dieser Substanz wurde ein analoger Versuch ausgeführt. Aus einem Kupfersulfatkristall wurde mit Hilfe von Schmirgelpapier eine kleine Kreisscheibe zubereitet, welche in die runde Öffnung der Kreisscheibe $D_2$ (Fig. 1) hineinpaßte. Die Dicke einer solchen Kristallscheibe betrug etwa 1,5 mm. Ihre matte Oberfläche reflektierte hauptsächlich diffus, und das Photometrieren konnte in ganz derselben Weise wie oben beschrieben ausgeführt werden [1]). Das Erwärmen der Kristalltablette erfolgte genau so wie beim Bariumplatincyanür. Bei der Temperatur 45,7° [2])

[1]) Mit Kupfersulfatkristallen wurde bei $\lambda = 504\ m\mu$ photometriert.

[2]) Bei diesem Versuch wurde der Temperatursprung nicht bestimmt. Die angegebene Temperatur wurde am Thermometer abgelesen.

wurde eine Kurve vom gleichen Typus wie die Kurven der Dunkelreaktion im Falle der Dosimetertabletten erhalten. In der Fig. 5 veranschaulicht die gestrichelte Kurve (5) diesen Versuch [1]).

Beilby [2]), welcher die Lumineszenzerregung in (gelben) Bariumplatincyanürkristallen durch $\beta$-Strahlen untersuchte und dabei auch eine Farbenänderung beobachtete, meint, daß die prozentuale Abnahme der Lumineszenz und die Farbenänderung nicht auf die Entwässerung zurückgeführt werden müssen, sondern auf den Übergang vom kristallinischen in den amorphen Zustand. Als Stütze dieser Annahme diente das folgende Experiment: Eine kleine Probe von gelben Bariumplatincyanürkristallen wurde auf einer Glasplatte zerdrückt. Das ziegelrote amorphe Pulver wurde möglichst schnell bis 85° C erwärmt. Die Farbe der Substanz wurde wieder gelb. Dasselbe geschah beim Erwärmen von Kristallen, welche unter der Wirkung der $\beta$-Strahlen rot geworden waren. Die durch rasches Erwärmen hervorgerufene Rückkehr des Präparates in den kristallinischen Zustand hatte wieder eine Zunahme der Lumineszenz zur Folge.

Nachdem meine Beobachtungen abgeschlossen waren, wurde mir die Arbeit von Crowter und Coutts [3]) bekannt. Diese Forscher haben den Entwässerungsprozeß in Kupfersulfat- und Bariumchloridkristallen bei Temperaturen von 100° C und höher nach der Wagemethode untersucht. Sie haben eine Reaktionsbeschleunigung beim Übergang von $CuSO_4 + 5\,H_2O$ zu $CuSO_4 + 3\,H_2O$, von $CuSO_4 + 3\,H_2O$ zu $CuSO_4 + 1\,H_2O$ und endlich zu $CuSO_4$ und von $BaCl_2 + 2\,H_2O$ zu $BaCl_2 + H_2O$ und $BaCl_2$ beobachtet. Die Kurven der Fig. 5 und 8 sehen den einzelnen Kurvenzweigen sehr ähnlich, welche die genannten Forscher beim Übergang von einem höheren Hydrat zu einem niedrigeren erhalten haben. Die von ihnen beobachtete Reaktionsbeschleunigung erklären sie auf Grund der Langmuirschen Anschauungen über heterogene Reaktionen.

Die Analogie sowohl der Kurven der Fig. 5 für Bariumplatincyanür mit derjenigen für Kupfersulfat als auch aller dieser Kurven mit denen von Crowter und Coutts mit $CuSO_4$ und $BaCl_2$ erhaltenen läßt darauf schließen, daß die Farbenänderung und die Entwässerung des Bariumplatincyanürs beim Erwärmen parallel gehen. Auch bei der

---

[1]) Das Kupfersulfat bleicht bei der Erwärmung aus, das Bariumplatincyanür wird dunkler, weshalb die Kurve (5) einen entgegengesetzten Verlauf aufweist.

[2]) Beilby, Proc. Roy. Soc. (A) **74**, 506, 1905.

[3]) E. M. Crowter and Coutts, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 215, 1924.

Röntgenstrahlenwirkung hat man es wahrscheinlich mit einer Entwässerung des Präparates zu tun.

Ob bei diesen Reaktionen eine Strukturänderung des Bariumplatincyanürs stattfindet, müßten entsprechende Röntgenogrammaufnahmen entscheiden.

Vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Akad.-Prof. Dr. P. Lasarew, für die liebenswürdige Überlassung aller nötigen Mittel und für das Interesse an der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen. Herrn A. Predwoditelew danke ich herzlich für manchen nützlichen Hinweis.

Moskau, den 20. April 1926.

# Nachtrag zur Arbeit: Über die kritischen Spannungen von Emanation[1]).

Von **F. Struwe** in Berlin.

(Eingegangen am 29. Mai 1926.)

Die Berechnung der Ionisierungsspannung von Em durch Glockler wird kritisiert. Insbesondere wird gezeigt, daß eine Bestätigung des Resultates durch das Evesche Gesetz wegen der großen Unsicherheit des Wertes für den Atomradius von Em nicht möglich ist.

Leider entging dem Verfasser bei der Abfassung seiner Arbeit[1]), daß nach einer der dort angewandten Methoden bereits Glockler[2]) die Ionisierungsspannung ($V_J$) von Em berechnet hatte, nämlich aus der Funktion: Ionisierungsspannung—Ordnungszahl für die Edelgase. Bei geradliniger Extrapolation erhält man jedoch für Em nicht $V_J = 9$ Volt wie Glockler angab, sondern $V_J = 8$ Volt, wie Verfasser angab. Die Annahme von Glockler, daß die Kurve bei Xe aus analogen Gründen wie bei Ne ihre Richtung ändern müsse, ist durchaus wahrscheinlich; aber die Größe dieser Änderung, die für Em $V_J = 11$ Volt ergibt, ist von Glockler völlig willkürlich gewählt worden; auch ist es nicht recht klar, warum schließlich von Glockler $V_J = 10$ Volt angenommen wird.

Diesen Wert glaubt Glockler durch das Evesche Gesetz bestätigt zu haben, indem er mit dem aus dem Diffusionskoeffizienten berechneten Atomradius von Em $r = 2{,}80 \pm 0{,}25$ Å und den gaskinetischen Atomradien der übrigen Edelgase nach Jeans[3]) auch etwa 10 Volt erhält. Es muß jedoch bemerkt werden, daß man bei Benutzung der Edelgasradien nach Chapman[4]) oder Rankine[5]) für Em $V_J = 7$ bis 8 Volt erhält, und daß andererseits für Em noch bedeutend kleinere Werte des Atomradius vorliegen als 2,8 Å:

---

[1]) Struwe, ZS. f. Phys. **36**, 410, 1926.
[2]) Glockler, Phil. Mag. (6) **50**, 997, 1925.
[3]) Jeans, The Dynamical theory of gases, S. 327, 1921.
[4]) Chapman, Phil. Trans. (A) **216**, 317, 1916.
[5]) Rankine, Proc. Roy. Soc. (A) **98**, 360, 1920.

Rudorf[1]) aus $b$ (van der Waals) . . . . . . . . . . . . . . . . $r = 1{,}82$ Å
Die Relativwerte für die Edelgase nach Rankine[2]) aus der Viskosität ergeben mit den neuesten Absolutwerten von Rankine[3]) für Em . . . . . . . . . . . . . . . . . . $r = 1{,}81$ bis $1{,}87$ „
Ramstedt[4]) aus dem Diffusionskoeffizienten in $H_2O$ . . . . . . . . $r = 1{,}85$ „
Rona[5]) „ „ „ „ $H_2O$ . . . . . . . . $r = 1{,}75$ „
„ „ „ „ „ Benzol . . . . . . . $r = 1{,}30$ „
„ „ „ „ „ Toluol . . . . . . . $r = 1{,}24$ „
„ „ „ „ „ Alkohol . . . . . . . $r = 0{,}63$ „

Es liegt gar kein Grund vor, unter diesen zum Teil stark voneinander abweichenden Werten gerade dem von Glockler aus dem Diffusionskoeffizienten berechneten den Vorzug zu geben, zumal bekanntlich alle gemessenen Diffusionskoeffizienten der drei Emanationen falsche Molekulargewichte liefern!

Die Unsicherheit des Atomradius von Em läßt also — ebenso wie die Unsicherheit der $P_{III}$-Niveaus von Th und U[6]) — keine genauere Prüfung der $V_J$-Werte zu, sondern man kann nur feststellen, daß alle extrapolierten $V_J$-Werte außer dem von Turner (27,5, korr. 31,0 Volt) dem Eveschen Gesetz — ebenso wie dem Moseleyschen — nicht direkt widersprechen.

Berlin, 28. Mai 1926.

---

1) Rudorf, ZS. f. Elektrochem. **15**, 748, 1909.
2) Rankine, Phil. Mag. (6) **21**, 51, 1911; ZS. f. Phys. **11**, 745, 1910; Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 181, 1910.
3) Rankine, Proc. Roy. Soc. (A) **98**, 360, 1920.
4) Ramstedt, Medd. Nobelinst. **5**, Nr. 5, 1919.
5) Rona, ZS. f. phys. Chem. **92**, 213, 1916.
6) Struwe, ZS. f. Phys. **36**, 410, 1926.

# Bemerkung zur Arbeit des Herrn M. Bronstein: Über die Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen Zentrums mit Berücksichtigung der Massenveränderlichkeit bei der Ausstrahlung[1].

Von **J. Kudar** in Szeged (Ungarn).

(Eingegangen am 3. Mai 1926.)

In der genannten Arbeit vertritt Herr M. Bronstein die Auffassung, daß die Massenveränderlichkeit nicht durch

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{1}$$

gegeben ist, sondern er bildet nach einer inkonsequenten Anwendung des Prinzips von der Trägheit der Energie den Ansatz

$$m = \frac{m_0 - \frac{e^2 Z}{c^2 r}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \tag{2}$$

worin $-\frac{e^2 Z}{r}$ die elektrostatische potentielle Energie am Orte des Elektrons bedeutet. Dann stellt Herr Bronstein eine dieser Auffassung angepaßte Lagrangesche Funktion auf, woraus eine von der Sommerfeldschen wesentlich abweichende Feinstruktur folgt.

Man kann aber leicht einsehen (entgegen der Ansicht von Bronstein), daß der Ansatz (2) mit der relativistischen Mechanik nichts zu tun hat. Die vierdimensionalen Bewegungsgleichungen der Relativitätstheorie (bei Lorentzscher Maßbestimmung, d. h. ohne Gravitation) lauten nämlich:

$$m_0 \frac{d^2 x_i}{d s^2} = -e \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \frac{d x_i}{d s} \quad (i = 0, 1, 2, 3), \tag{3}$$

worin $e$ und $m_0$ (= Ruhmasse) prinzipiell Konstanten sind, ferner

$$x_0 = ct \quad \text{und} \quad ds = \sqrt{d x_0^2 - d x_1^2 - d x_2^2 - d x^2} = c\,dt \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

[1] ZS. f. Phys. **35**, 863, 1926.

bedeuten; das elektrostatische Potential $\varphi$ hängt nur von den räumlichen Koordinaten ab. Aus (3) folgen nach Elimination der Eigenzeit die drei Bewegungsgleichungen:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\frac{d x_i}{dt}\right) = -e\frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad (i = 1, 2, 3).$$

Das stimmt aber mit dem Ansatz (1) überein. Es ist also nicht berechtigt, das Verfahren des Herrn Bronstein als eine folgerichtige Anwendung der Relativitätstheorie zu betrachten.

---

Berichtigung zu meiner Arbeit[1]):

## „Über die Feinstruktur der Wasserstofflinien."

Von **A. H. Bucherer.**

Auf S. 399, Zeile 4 von unten, soll nach dem Worte Zentrifugalkraft eingeschaltet werden: Auch tritt keine Beschleunigung auf, im Gegensatz zur Ellipse.

---

[1]) A. H. Bucherer, ZS. f. Phys. **37**, 395, 1926.

# Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge.

[Vorläufige Mitteilung.[1])]

Von **Max Born**, Göttingen.

(Eingegangen am 25. Juni 1926.)

**Durch eine Untersuchung der Stoßvorgänge wird die Auffassung entwickelt, daß die Quantenmechanik in der Schrödingerschen Form nicht nur die stationären Zustände, sondern auch die Quantensprünge zu beschreiben gestattet.**

Die von Heisenberg begründete Quantenmechanik ist bisher ausschließlich angewandt worden zur Berechnung der stationären Zustände und der den Übergängen zugeordneten Schwingungsamplituden (ich vermeide absichtlich das Wort „Übergangswahrscheinlichkeiten"). Dabei scheint sich der inzwischen weit entwickelte Formalismus gut zu bewähren. Aber diese Fragestellung betrifft nur eine Seite der quantentheoretisehen Probleme; daneben erhebt sich als ebenso wichtig die Frage nach dem Wesen der „Übergänge" selbst. Hinsichtlich dieses Punktes scheint die Meinung geteilt zu sein; viele nehmen an, daß das Problem der Übergänge von der Quantenmechanik in der vorliegenden Form nicht erfaßt wird, sondern daß hier neue Begriffsbildungen nötig sein werden. Ich selbst kam durch den Eindruck der Geschlossenheit des logischen Aufbaues der Quantenmechanik zu der Vermutung, daß diese Theorie vollständig sein und das Übergangsproblem mit enthalten müsse. Ich glaube, daß es mir jetzt gelungen ist, dies nachzuweisen.

Schon Bohr hat die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, daß alle prinzipiellen Schwierigkeiten der Quantenvorstellungen, die uns bei der Emission und Absorption von Licht durch Atome begegnen, auch bei der Wechselwirkung von Atomen auf kurze Entfernung auftreten, also bei den Stoßvorgängen. Bei diesen hat man es statt mit dem noch sehr dunklen Wellenfelde ausschließlich mit Systemen materieller Teilchen zu tun, die dem Formalismus der Quantenmechanik unterliegen. Ich habe daher das Problem in Angriff genommen, die Wechselwirkung eines freien Teilchens ($\alpha$-Strahls oder Elektrons) und eines beliebigen Atoms näher zu untersuchen und festzustellen, ob nicht innerhalb des Rahmens der vorliegenden Theorie eine Beschreibung des Stoßvorganges möglich ist.

[1]) Diese Mitteilung war ursprünglich für die „Naturwissenschaften" bestimmt, konnte aber dort wegen Raummangel nicht aufgenommen werden. Ich hoffe, daß ihre Veröffentlichung an dieser Stelle nicht überflüssig erscheint.





Von den verschiedenen Formen der Theorie hat sich hierbei allein die Schrödingersche als geeignet erwiesen, und ich möchte gerade aus diesem Grunde sie als die tiefste Fassung der Quantengesetze ansehen. Der Gedankengang meiner Überlegung ist nun der folgende:

Wenn man quantenmechanisch die Wechselwirkung zweier Systeme berechnen will, so kann man bekanntlich nicht, wie in der klassischen Mechanik, einen Zustand des einen Systems herausgreifen und feststellen, wie dieser von einem Zustande des anderen Systems beeinflußt wird, sondern alle Zustände beider Systeme koppeln sich in verwickelter Weise. Das gilt auch bei einem aperiodischen Vorgang, wie einem Stoße, wo ein Teilchen, sagen wir ein Elektron, aus dem Unendlichen kommt und wieder im Unendlichen verschwindet. Aber hier drängt sich die Vorstellung auf, daß doch sowohl vor als auch nach dem Stoße, wenn das Elektron weit genug entfernt und die Koppelung klein ist, ein bestimmter Zustand des Atoms und eine bestimmte, geradlinig-gleichförmige Bewegung des Elektrons definierbar sein muß. Es handelt sich darum, dies asymptotische Verhalten der gekoppelten Teilchen mathematisch zu fassen. Mit der Matrixform der Quantenmechanik ist mir das nicht gelungen, wohl aber mit der Schrödingerschen Formulierung.

Nach Schrödinger ist das Atom im $n$-ten Quantenzustand ein Schwingungsvorgang einer Zustandsgröße im ganzen Raume mit konstanter Frequenz $\frac{1}{h} W_n^0$. Ein geradlinig bewegtes Elektron ist speziell ein solcher Schwingungsvorgang, der einer ebenen Welle entspricht. Kommen beide in Wechselwirkung, entsteht eine verwickelte Schwingung. Aber man sieht sogleich, daß man diese durch ihr asymptotisches Verhalten im Unendlichen festlegen kann. Man hat ja nichts als ein „Beugungsproblem", bei dem eine einfallende ebene Welle an dem Atom gebeugt oder zerstreut wird; an Stelle der Randbedingungen, die man in der Optik zur Beschreibung der Schirme verwendet, hat man hier die potentielle Energie der Wechselwirkung von Atom und Elektron.

Die Aufgabe ist also: man soll die Schrödingersche Wellengleichung für die Kombination Atom-Elektron lösen unter der Randbedingung, daß die Lösung in einer bestimmten Richtung des Elektronenraumes asymptotisch übergeht in eine ebene Welle eben dieser Fortschreitungsrichtung (das ankommende Elektron). Von der so gekennzeichneten Lösung interessiert uns nun wieder hauptsächlich das Verhalten der „gestreuten" Welle im Unendlichen; denn diese beschreibt das Verhalten des Systems nach dem Stoß. Wir führen das etwas näher aus. Es seien $\psi_1^0(q_k)$,

$\psi_2^0(q_k), \ldots$ die Eigenfunktionen des ungestörten Atoms (wir nehmen an, es gäbe nur eine diskrete Folge); dem ungestört (geradlinig) bewegten Elektron entsprechen die Eigenfunktionen $\sin \frac{2\pi}{\lambda}(\alpha x + \beta y + \gamma z + \delta)$, die eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit ebener Wellen bilden, deren Wellenlänge (nach de Broglie) mit der Energie $\tau$ der Translationsbewegung durch die Relation $\tau = \frac{h^2}{2\mu\lambda^2}$ verknüpft ist. Die Eigenfunktion des ungestörten Zustandes, bei dem das Elektron aus der $+z$-Richtung kommt, ist also

$$\psi_{n\tau}^0(q_k, z) = \psi_n^0(q_k) \sin \frac{2\pi}{\lambda} z.$$

Nun sei $V(x, y, z; q_k)$ die potentielle Energie der Wechselwirkung von Atom und Elektron. Man kann dann mit Hilfe einfacher Störungsrechnungen zeigen, daß es eine eindeutig bestimmte Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung bei Berücksichtigung der Wechselwirkung $V$ gibt, die für $z \to +\infty$ asymptotisch in obige Funktion übergeht.

Es kommt nun darauf an, wie diese Lösungsfunktion sich „nach dem Stoß“ verhält.

Nun ergibt die Rechnung: die durch die Störung erzeugte, gestreute Welle hat im Unendlichen asymptotisch den Ausdruck

$$\psi_{n\tau}^{(1)}(x, y, z; q_k) = \sum_m \iint_{\alpha x + \beta y + \gamma z > 0} d\omega \, \Phi_{n m \atop \tau}(\alpha, \beta, \gamma) \sin k_{n m \atop \tau}(\alpha x + \beta y + \gamma z + \delta) \, \psi_m^0(q_k).$$

Das bedeutet: die Störung läßt sich im Unendlichen auffassen als Superposition von Lösungen des ungestörten Vorgangs. Berechnet man die zur Wellenlänge $\lambda_{n m \atop \tau}$ gehörige Energie nach der oben angegebenen de Broglieschen Formel, so findet man

$$W_{n m \atop \tau} = h\nu_{n m}^0 + \tau,$$

wobei $\nu_{n m}^0$ die Frequenzen des ungestörten Atoms sind.

Will man nun dieses Resultat korpuskular umdeuten, so ist nur eine Interpretation möglich: $\Phi_{n m \atop \tau}(\alpha, \beta, \gamma)$ bestimmt die Wahrscheinlichkeit[1]) dafür, daß das aus der $z$-Richtung kommende Elektron in die durch $\alpha, \beta, \gamma$

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Genauere Überlegung zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit dem Quadrat der Größe $\Phi_{n m \atop \tau}$ proportional ist.

bestimmte Richtung (und mit einer Phasenänderung $\delta$) geworfen wird, wobei seine Energie $\tau$ um ein Quant $h\nu^0_{nm}$ auf Kosten der Atomenergie zugenommen hat (Stoß erster Art für $W^0_n < W^0_m$, $h\nu^0_{nm} < 0$; Stoß zweiter Art für $W^0_n > W^0_m$, $h\nu^0_m < 0$).

Die Schrödingersche Quantenmechanik gibt also auf die Frage nach dem Effekt eines Zusammenstoßes eine ganz bestimmte Antwort; aber es handelt sich um keine Kausalbeziehung. Man bekommt keine Antwort auf die Frage, „wie ist der Zustand nach dem Zusammenstoße", sondern nur auf die Frage, „wie wahrscheinlich ist ein vorgegebener Effekt des Zusammenstoßes" (wobei natürlich der quantenmechanische Energiesatz gewahrt sein muß).

Hier erhebt sich die ganze Problematik des Determinismus. Vom Standpunkt unserer Quantenmechanik gibt es keine Größe, die im Einzelfalle den Effekt eines Stoßes kausal festlegt; aber auch in der Erfahrung haben wir bisher keinen Anhaltspunkt dafür, daß es innere Eigenschaften der Atome gibt, die einen bestimmten Stoßerfolg bedingen. Sollen wir hoffen, später solche Eigenschaften (etwa Phasen der inneren Atombewegungen) zu entdecken und im Einzelfalle zu bestimmen? Oder sollen wir glauben, daß die Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung in der Unfähigkeit, Bedingungen für den kausalen Ablauf anzugeben, eine prästabilierte Harmonie ist, die auf der Nichtexistenz solcher Bedingungen beruht? Ich selber neige dazu, die Determiniertheit in der atomaren Welt aufzugeben. Aber das ist eine philosophische Frage, für die physikalische Argumente nicht allein maßgebend sind.

Praktisch besteht jedenfalls sowohl für den experimentellen als auch den theoretischen Physiker der Indeterminismus. Die von den Experimentatoren viel untersuchte „Ausbeutefunktion" $\Phi$ ist jetzt auch theoretisch streng faßbar. Man kann sie aus der potentiellen Energie der Wechselwirkung $V(x, y, z; q_k)$ finden; doch sind die hierzu nötigen Rechenprozesse zu verwickelt, um sie an dieser Stelle mitzuteilen. Ich will nur die Bedeutung der Funktion $\Phi_{\underset{\tau}{nm}}$ mit einigen Worten erläutern. Ist z. B. das Atom vor dem Stoß im Normalzustand $n = 1$, so folgt aus

$$\tau + h\nu^0_{1m} = \tau - h\nu^0_{m1} = W_{\underset{\tau}{1m}} > 0,$$

daß für ein Elektron mit kleinerer Energie als die kleinste Anregungsstufe des Atoms notwendig auch $m = 1$, also $W_{\underset{\tau}{11}} = \tau$ sein muß; es erfolgt also „elastische Reflexion" des Elektrons mit der Ausbeutefunktion $\Phi_{\underset{\tau}{11}}$. Übersteigt $\tau$ die erste Anregungsstufe, so gibt es außer

der Reflexion auch Anregung mit der Ausbeute $\underset{\tau}{\Phi_{12}}$ usw. Ist das getroffene Atom im angeregten Zustand $n = 2$ und $\tau < h\nu_{21}^0$, so gibt es Reflexion mit der Ausbeute $\underset{\tau}{\Phi_{22}}$ und Stöße zweier Art mit der Ausbeute $\underset{\tau}{\Phi_{21}}$. Ist $\tau > h\nu_{21}^0$, tritt dazu weitere Anregung usw.

Die Formeln geben also das qualitative Verhalten bei Stößen vollkommen wieder. Die quantitative Ausschöpfung der Formeln für spezielle Fälle muß einer ausführlichen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Es scheint mir nicht ausgeschlossen, daß die enge Verknüpfung von Mechanik und Statistik, wie sie hier zum Vorschein kommt, eine Revision der thermodynamisch-statistischen Grundbegriffe erfordern wird.

Ich glaube ferner, daß auch das Problem der Ein- und Ausstrahlung von Licht in ganz analoger Weise als „Randwertaufgabe" der Wellengleichung behandelt werden muß und auf eine rationelle Theorie der Dämpfung und Linienbreite im Einklang mit der Lichtquantenvorstellung führen wird.

Eine eingehende Darstellung wird demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

# Die Energieverteilung zwischen Anode und Kathode der Glimmentladung.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Mai 1926.)

Aus der Verteilung der durch den Energieverbrauch einer Glimmentladung entstandenen Wärme zwischen Anode und Kathode in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand folgt, daß beim normalen Kathodenfall die durch Kationenstoß unmittelbar auf die Kathode übertragene Energie nur einen geringen Bruchteil der dem gesamten Kathodenfall entsprechenden Energie ausmacht, und daß der größte Teil dieser Energie primär an das Gas im Fallraum als Wärme abgegeben wird und erst sekundär durch Wärmeleitung an die Elektroden, und zwar bei größerem Elektrodenabstand zu einem ganz überwiegenden Teile an die Kathode gelangt. Aus der Verteilung der Wärme zwischen Anode und Kathode bei anomalem Kathodenfall und geringstem Elektrodenabstand folgt, daß die Zahl der Kationen, die an der Kathode erforderlich sind, um im Mittel je ein Elektron abzulösen, mit steigendem Kathodenfall schnell abnimmt. Bei einem Kathodenfall von 2280 Volt bei Fe, 1430 Volt bei Al und 1000 Volt bei Mg ist gerade noch ein Kation nötig, um ein Elektron abzulösen.

In einer früheren Veröffentlichung[1]) hatte ich gezeigt, daß eine ebene, auf Zimmertemperatur gehaltene Quecksilberkathode insgesamt im Mittel bei Wasserstoff etwa 80 Proz. der Kathodenfallenergie $V_k \cdot i$ aufnimmt. Die Anode bestand dabei aus einem dünnen Drahtkreuz über der Kathode.

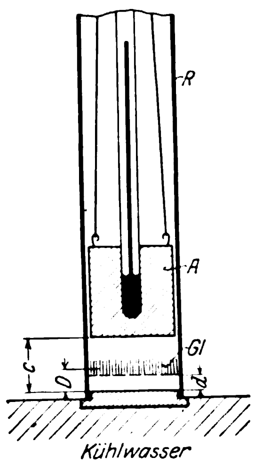


Fig. 1.

In einem späteren Versuch einer Theorie der Erscheinungen an der Kathode der Glimmentladung[2]) hatte ich darauf hingewiesen, daß mindestens beim normalen Kathodenfall die beim Kationenstoß unmittelbar auf die Kathode übertragene, auf den letzten freien Weglängen gesammelte Energie nur etwa 10 Proz. von $V_k \cdot i$ beträgt. Der Rest wird im Gas vor der Kathode durch Stöße in Wärme verwandelt. Welcher Bruchteil dieser letzteren Energie sekundär an die Kathode und welcher an die Anode gelangt, sei ein Wärmeleitungsproblem.

[1]) Güntherschulze, ZS. f. Phys. **15**, 8, 1923; **23**, 334, 1924.
[2]) Derselbe, ebenda **33**, 810, 1925.

In der vorliegenden Arbeit ist dieses Problem theoretisch und experimentell näher untersucht. Folgende Versuchsanordnung sei den Erörterungen zugrunde gelegt (Fig. 1): $R$ ist ein Glasrohr, in das unten die Kathode $K$ aus gut wärmeleitendem Metall (Cu oder Al) eingekittet ist. Diese Kathode taucht in ein großes Gefäß mit kräftig gerührtem Kühlwasser, so daß sie auf konstanter Temperatur gehalten wird. $A$ ist eine vertikal mit Hilfe eines Drehschliffes verstellbare Anode aus massivem Kupfer mit einer zentralen Bohrung zur Aufnahme der Quecksilberkugel eines empfindlichen Thermometers. Das Gas sei Wasserstoff vom Druck $p$. $d$ sei die Dicke des Fallraumes über der Kathode, $D$ der

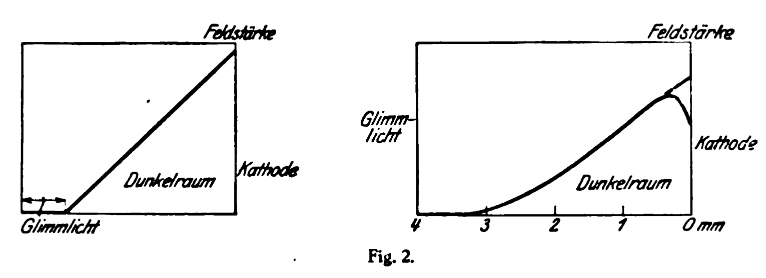



Fig. 2.

Abstand der Mitte des negativen Glimmlichtes $Gl$ von der Kathode, $c$ der veränderliche Abstand der Anode von der Kathode. Bei einer Aluminiumkathode ist die Dicke des Fallraumes beim normalen Kathodenfall in reinem Wasserstoff gleich rund 75 freien Molekülweglängen.

Hinsichtlich des elektrischen Feldes im Fallraum ist bereits wiederholt darauf hingewiesen, daß seine Verteilung beim normalen Kathodenfall unbekannt ist. Weit im Gebiet des anomalen Kathodenfalles bei Spannungen von einigen 1000 Volt ist von Aston[1]) nach der Methode des Querkathodenstrahles eine geradlinige Zunahme der Feldstärke (Fig. 2 links), von Brose[2]) aus der Spektrallinienverbreiterung (Stark-Effekt) eine verwickeltere Form (Fig. 2 rechts) gefunden, bei der die Feldstärke in der Nähe der Kathode wieder abnimmt.

Diese Wiederabnahme der Feldstärke in der Nähe der Kathode dürfte durch die von ihr ausgehenden, anfangs langsamen Elektronen verursacht sein. Ist dieses der Fall, so ist anzunehmen, daß diese Elektronenwirkung bei den geringen Spannungen des normalen Kathodenfalles noch größer, die Wiederabnahme des Feldes in der Nähe der Kathode also noch stärker ist, als Brose bei seinen Spannungen von einigen

[1]) Aston, Proc. Roy. Sos. London (A) **84**, 526, 1911.
[2]) Brose, Ann. d. Phys. **56**, 507, 1918.

1000 Volt feststellte. Im folgenden soll die von Aston gefundene geradlinige Zunahme der Feldstärke als erste Annäherung (Annahme a), die von Brose ermittelte Form der Feldstärke als weitere Annäherung (Annahme b) verwendet werden. Bei den Versuchen konnten Spuren von Sauerstoff nicht vermieden werden, weil die Kupferanode mit dem empfindlichen Thermometer nicht durch starkes Erhitzen entgast werden konnte. Infolgedessen war der normale Kathodenfall an einer Al-Kathode 260 Volt (gegenüber 192 Volt in reinem $H_2$).

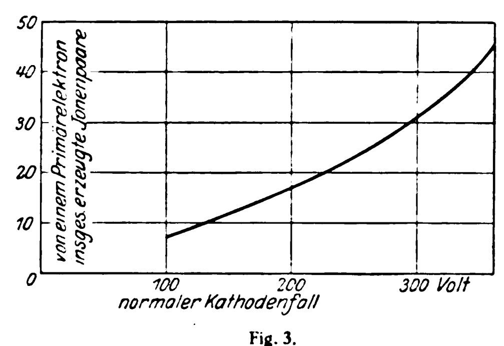



Fig. 3.

Bei 75 freien Weglängen war also der mittlere Weglängengradient 3,47 Volt. Nach Aston ist der Weglängengradient vor der Kathode doppelt so groß als der mittlere. Nach Brose erreicht er den doppelten Wert nicht ganz. Beim Stoß gegen gleich schwere Moleküle verlieren die Kationen im Mittel ein Viertel ihrer Energie. Daraus berechnet sich an einer Al-Kathode eine mittlere Auftreffgeschwindigkeit $v_k = 23$ Volt der Kationen.

Beim normalen Kathodenfall reicht die kinetische Energie der von einem von der Kathode ausgehenden Elektron insgesamt erzeugten Kationen gerade aus, um von der Kathode wiederum im Mittel ein Elektron abzulösen. Die von einem Elektron insgesamt erzeugte Kationenmenge läßt sich mit Hilfe der von Hughes und Klein gemessenen Ionisierungskurven berechnen, wie ich in einer früheren Veröffentlichung gezeigt habe[1]). Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Tabelle 2 und Fig. 3 zusammengestellt. Für Wasserstoff und Aluminium ergeben sich bei

Tabelle 1.
Aluminiumkathode in Wasserstoff. Normaler Kathodenfall.

| Abstand in Fallraumlängen | Anodenwärme in Bruchteilen der Gesamtenergie | Abstand in Fallraumlängen | Anodenwärme in Bruchteilen der Gesamtenergie |
|---|---|---|---|
| 1,50 | 0,284 | 4,4 | 0,168 |
| 1,57 | 0,273 | 5,4 | 0,145 |
| 2,10 | 0,245 | 7,8 | 0,104 |
| 3,5 | 0,184 | 12,0 | 0,080 |

Druck 7,5 mm. Fallraumlänge 0,92 mm.

[1]) Güntherschulze, ZS. f. Phys. **33**, 810, 1925.

260 Volt Kathodenfall 24 Kationen. Die überwiegende Menge der Kationen wird im negativen Glimmlicht erzeugt. Es sei angenommen, daß alle dort erzeugt werden und die weitere vereinfachende Annahme gemacht, daß von diesen Kationen keine merkliche Menge durch Molisierung verlorengeht, sondern daß sie sämtlich zur Kathode gelangen.

Weiter sei angenommen, daß Anode und Kathode unendlich ausgedehnt seien, so daß die gesamte in Wärme umgesetzte elektrische Energie entweder auf die Anode oder auf die Kathode gelangt (dieser Zustand wird annähernd dadurch erreicht, daß die Elektroden von einer dünnen, schlecht wärmeleitenden Glaswand umgeben sind, die keine wesentlichen Wärmemengen aufzunehmen vermag), und daß sich beide auf der konstanten gleichen Temperatur von $300^0{}_{abs}$ befinden. Dann wird folgende Wärmemenge an die Anode abgegeben:

a) Auftreffgeschwindigkeit $V_a$ der Elektronen. An der Anode ist der gesamte Strom Elektronenstrom. Die mittlere Auftreffgeschwindigkeit der Elektronen $v_{a-}$ hängt vom Ort der Anode ab. Im negativen Glimmlicht ist sie von der Größenordnung der Anregungsspannung des Wasserstoffes, d. h. etwa gleich 10 Volt. Im Faradayschen Dunkelraum ist sie etwas geringer, mit zunehmender Entfernung der Anode steigt sie wieder bis zur Ionisierungsspannung von 16,5 Volt.

Sie sei im Mittel zu 10 Volt angenommen. Dann ist die Wärmeerzeugung durch sie in Bruchteilen der Gesamtenergie gleich

$$\frac{v_a}{V}.$$

b) Negative Ablösearbeit der in die Anode eintretenden Elektronen.

$$\frac{\varphi}{V} \text{ in Bruchteilen der Gesamtenenergie.}$$

c) Wärmeleitung aus dem Fallraum. Da die Kationen im Fallraum von der durch das elektrische Feld erlangten Energie durch Stoß gegen die Gasmoleküle im Mittel bei jedem Stoß nur $^1/_4$ ihrer Energie

Tabelle 2.
Zahl der von einem Primärelektron beim normalen Kathodenfall in Wasserstoff insgesamt erzeugten Ionenpaare.

| Normaler Kathodenfall | Ionenpaare | Normaler Kathodenfall | Ionenpaare |
|---|---|---|---|
| 100 Volt | 7,0 | 250 Volt | 23,2 |
| 150 | 11,8 | 300 | 31 |
| 200 | 17,0 | 350 | 42 |

abgeben, ist die Kurve der Energieabgabe und damit die Kurve der Wärmeentwicklung etwas nach der Kathode zu gegen die Kurve der Feldstärke verschoben, wobei der Betrag der Verschiebung von der Größenordnung einiger freier Weglängen der Kationen ist. Da dieser Betrag bei der Gesamtzahl von 75 freien Weglängen keine wesentliche Rolle spielt, sei er zunächst vernachlässigt, er kann später ohne Schwierigkeit berücksichtigt werden. Dann ist die Kurve der elektrischen Feldstärke (**Aston** oder **Brose**) auch ohne weiteres die Kurve der Wärmeentwicklung. Liegen nun die Verhältnisse der Fig. 4 vor, ist also $K$ die Kathode,

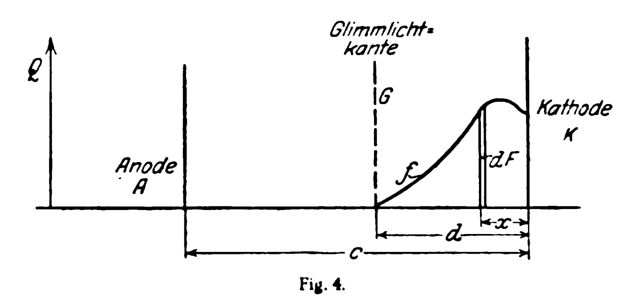



Fig. 4.

$A$ die Anode, $G$ die Glimmlichtkante, $GK$ also der Fallraum und $f$ die Kurve der Feldstärke wie auch der Wärmeentwicklung im Fallraum, so repräsentiert das Flächenelement $dF$ die im Abstande $x$ von der Kathode entwickelte Wärmemenge, und da $A$ und $K$ beide auf konstanter Temperatur gehalten werden, so gelangt nach Eintritt stationärer Wärmeströmung[1]) der Bruchteil $dF_a$ zur Anode, $dF_k$ zur Kathode, und es ist

$$\frac{dF_a}{dF_k} = \frac{x}{c-x}$$

oder

$$\frac{dF_a}{dF_a + dF_k} = \frac{dF_a}{dF} = \frac{x}{c},$$

$$dF_a = dF\,\frac{x}{c}.$$

Die gesamte zur Anode gelangende Wärmemenge ist also

$$F_a = \frac{1}{c} \cdot \int dF \,.\, x.$$

[1]) Infolge der außerordentlich geringen Wärmekapazität des verdünnten Wasserstoffs ist die Zeit bis zum Eintreten der stationären Strömung und die im Gas bis dahin aufgespeicherte Wärmemenge so gering, daß sie vollständig vernachlässigt werden kann.

Wird nun mit $x_0$ die Abszisse des Schwerpunktes der durch die Kurve $f$ abgegrenzten Fläche $F$ bezeichnet, so ist

$$F x_0 = \int dF \cdot x,$$

also ist

$$F_a = \frac{F x_0}{c}.$$

Bei der Feldstärkenkurve von Aston ist $F$ ein Dreieck, also $x_0 = d/3$; bei den Kurven von Brose ist $x_0$ leicht experimentell zu be-

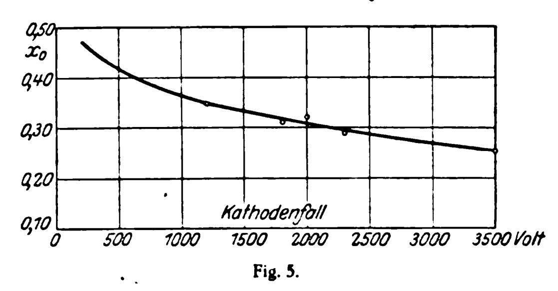



Fig. 5.

stimmen, indem die von Brose angegebenen Kurven ausgeschnitten und auf eine Schneide gelegt werden. Auf diese Weise wurde gefunden:

| Nummer der Figur von Brose | Kathodenfall Volt | $x_0$ in Bruchteilen von $d$ |
|---|---|---|
| 6 | 1200 | 0,350 |
| 5 | 1800 | 0,312 |
| 4 | 2000 | 0,322 |
| 3 | 2300 | 0,292 |
| 7 | 3500 | 0,253 |

In Fig. 5 sind diese Werte in Abhängigkeit vom Kathodenfall aufgetragen; sie ordnen sich gut in eine Kurve, die gemäß der im Anfang der Arbeit ausgesprochenen Vermutung mit abnehmendem Kathodenfall ansteigt. Wird sie, so gut es geht, bis zum normalen Kathodenfall extrapoliert, so ergibt sich $x_0 = 0{,}46\,d$. Die Verschiebung der Wärmekurve gegen die Feldstärkenkurve ergibt sich bei genauerer Ausrechnung zu ungefähr 4 Proz. von $d$. Es folgt also:

$$x_0 \text{ (Aston)} = 0{,}293\,d,$$
$$x_0 \text{ (Brose)} = 0{,}42\;\;d.$$

Die gesamte im Fallraum erzeugte Wärmemenge berechnet sich nun folgendermaßen: Jedes von der Kathode ausgehende Elektron erzeugt $A$ Kationen im Glimmlicht. Wird also $i_- = 1$ gesetzt, so wird $i_+ = A$

und $i = 1 + A$. Die Kationen durchlaufen den gesamten Kathodenfall $V$ und kommen mit der mittleren Voltgeschwindigkeit $v_0$ an der Kathode an. Sie geben also an das Gas im Fallraum die der Spannung $V - v_0$ entsprechende Energie ab. Die Energieabgabe ist demnach $(V - v_0) i_+ = A (V - v_0)$, während die gesamte Energie im Entladungsrohr

$$i V = (1 + A) V$$

ist. Demnach ist die im Fallraum an das Gas abgegebene Energie in Bruchteilen der Gesamtenergie

$$q = \frac{A (V - v_0)}{(1 + A) V}.$$

Hiervon gelangt an die Anode der Bruchteil

$$q_a = \frac{A (V - v_0)}{(1 + A) V} \cdot \frac{x_0}{c}.$$

Insgesamt gelangt also an die Anode in Bruchteilen der Gesamtenergie die Wärmemenge

$$Q = \frac{v_a + \varphi}{V} + \frac{A (V - v_0) x_0}{(1 + A) V . c}.$$

Diese Gleichung soll mit den Versuchsergebnissen verglichen werden, die bei Verwendung einer Al-Kathode in Wasserstoff erhalten wurden. Dabei war — wie angegeben — $v_a = 10$ Volt, $\varphi = 4{,}0$ Volt (an Cu-Anode), $V = 260$ Volt, $A = 24$ Volt, $v_0 = 23$ Volt. Durchgerechnet wurden die Annahmen:

1. Feldstärke im Fallraum nach Aston . . $x_0 = 0{,}293\, d$,
2. Feldstärke nach Brose . . . . . . . . . $x_0 = 0{,}42\ \ d$.

Die beiden errechneten Kurven sind in Fig. 6 wiedergegeben.

Die Messungen wurden in folgender Weise durchgeführt.

Bei einer Zimmertemperatur von etwa 20° C und einer Temperatur des Kühlwassers von 5° C wurde die Anode im Versuchsgefäß zunächst so weit gesenkt, daß sie mit ihrem Gewicht auf der Kathode ruhte und die Temperatur von 5° C annahm. Wurde sie dann in einem Leerversuch in den für den eigentlichen Versuch gewünschten Abstand von einigen Millimetern von der Kathode gebracht, so stieg ihre Temperatur, bis die durch die Wärmeabgabe an die Kathode und die Wärmeaufnahme von den Gefäßwänden und dem Wasserstoff oberhalb der Anode bedingte Gleichgewichtstemperatur erreicht war, die zwischen der Zimmertemperatur und der Kühlwassertemperatur lag. Um die durch diesen Wärmeübergang hervorgerufenen Störungen zu eliminieren, wurde nun

beim eigentlichen Versuch so verfahren, daß unmittelbar nach dem Einstellen der richtigen Höhe der auf 5° C abgekühlten Anode und genauem Ablesen ihrer Temperatur der Strom eingeschaltet und so lange durch die Zelle geschickt wurde, bis die Temperatur der Anode ebenso weit oberhalb der Gleichgewichtstemperatur lag, wie bei Beginn des Versuchs unterhalb derselben. Infolgedessen fiel die Korrektur für den durch verschiedene Temperaturen der Elektroden verursachten Wärmeübergang vollständig heraus. Das Thermometer erlaubte Zehntelgrade abzulesen, Hundertstelgrade zu schätzen. Quecksilber sorgte für gute Wärmeleitung zwischen Thermometer und Anode. Die meisten Versuche wurden mit einer Al-Kathode ausgeführt, weil bei dieser die Zerstörungen durch Kathodenzerstäubung am geringsten waren.

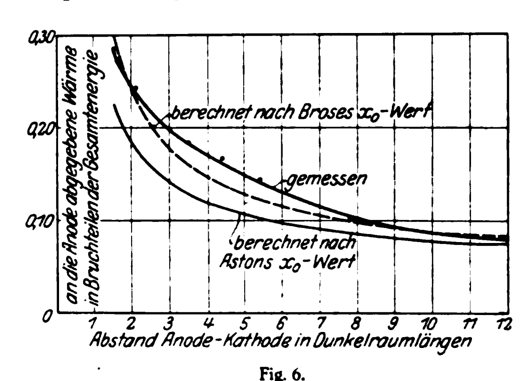



Fig. 6.

I. Versuche mit normalem Kathodenfall. Erwärmung der Anode als Funktion ihres Abstandes von der Kathode. Die Versuche wurden mit einem Druck von 7,5 mm Hg, etwa 75 mA Stromstärke und 120 sec Versuchsdauer ausgeführt. Die Temperaturzunahme betrug etwa 20° C. Das Thermometer folgte der Temperaturzunahme sehr rasch.

In Tabelle 1 sind die gemessenen Werte zusammengestellt. Ferner sind sie in Fig. 6 eingetragen; diese Figur zeigt, daß die einfache Annahme des geradlinigen Feldstärkeanstieges im Fallraum nach Aston zwar den allgemeinen Charakter der Kurve richtig wiedergibt, daß aber die Berücksichtigung der genaueren aus den Messungen von Brose extrapolierten Feldverteilung eine wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch ergibt. Die auch hier noch vorhandenen Abweichungen dürften durch die vereinfachenden Annahmen der Rechnung verursacht sein. Beispielsweise durch die Annahme, daß im Glimmlicht keinerlei Kationen durch Molisierung verschwinden, was wohl kaum richtig ist. Eine Berücksichtigung dieser Molisierungswärme würde $x_0$ vergrößern und die gestrichelte Kurve heben.

Es folgt also aus den Versuchen und Rechnungen, daß die eingangs erwähnte Annahme richtig ist, daß beim normalen Kathodenfall die durch

Kationenstoß unmittelbar auf die Kathode übertragene Energie nur einen geringen Bruchteil der dem gesamten Kathodenfall entsprechenden Energie ausmacht, und daß der größte Teil dieser Energie primär an das Gas im Fallraum als Wärme abgegeben wird und erst sekundär durch Leitung an die Elektroden, und zwar im allgemeinen zu einem ganz überwiegenden Teil an die Kathode gelangt.

II. Der anomale Kathodenfall. Es ist weiter die Frage, wie sich die Energieverteilung zwischen Anode und Kathode ändert, wenn

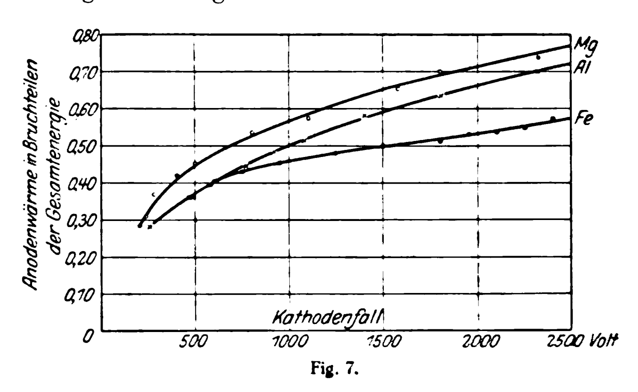



Fig. 7.

vom normalen Kathodenfall zu steigenden Werten des anomalen übergegangen und jedesmal der geringste Abstand zwischen Anode und Kathode eingestellt wird. Hierbei ist zu bedenken, daß erstens die Dicke des Fallraumes $d_\lambda$ (in freien Molekülweglängen gerechnet) mit zunehmendem Kathodenfall erst schnell, dann langsamer abnimmt und infolgedessen die mittlere Geschwindigkeit $v_0$, mit welcher die Kationen auf die Kathode aufprallen, beschleunigt zunimmt und daß zweitens der kleinste Abstand $c_0$, bis auf den die Anode an die Kathode herangebracht werden kann, gemessen in Dunkelraumlängen, ebenfalls mit zunehmendem Kathodenfall abnimmt. Der Kathodenfall ist in diesem Falle mit der Elektrodenspannung identisch.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie die ersten Versuche, und zwar mit Kathoden von Al, Mg und Fe ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 und Fig. 7 zusammengestellt. Sie zeigen, daß die von der Anode aufgenommene Wärmemenge mit dem Kathodenfall in einer für jedes Metall charakteristischen Weise steigt und den Betrag von 50 Proz. der Gesamtenergie bei Fe bei 1550 Volt, bei Al bei 1000 Volt und bei Mg schon bei 700 Volt überschreitet. Bei 2400 Volt gehen bei einer Mg-Kathode 75 Proz. der Energie zur Anode.

Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß erstens die Kationenstöße um so wirksamer werden und um so mehr Elektronen von der Kathode loslösen, mit je größerer Geschwindigkeit $v_0$ sie auf die Kathode auftreffen. Es nimmt also mit steigendem Kathodenfall im Fallraum der Elektronenstrom $i_-$ auf Kosten des Kationenstromes $i_+$ zu. Zweitens geben aber die Elektronen bei hohem Kathodenfall und kleinstem Abstand $c_0$ zwischen Anode und Kathode nur einen geringen Bruchteil ihrer im Kathodenfall erlangten Energie an das Gas ab. Der größte Teil wird durch Stoß auf die Anode übertragen. Hier sei die vereinfachende Annahme gemacht, daß die Elektronen ihre gesamte Kathodenfallenergie auf die Anode übertragen. Dann wird eine zu große Erwärmung der Anode berechnet.

Wird wieder angenommen, daß von $A$ auf die Kathode auftreffenden Kationen je ein Elektron losgelöst wird, so haben von $1 + A$ zur Anode gelangenden Elektronen eins eine große, dem gesamten Kathodenfall entsprechende und $A$ durch Stoß im Glimmlicht unmittelbar vor der Anode entstandene Elektronen eine sehr kleine Geschwindigkeit $v_a$. Diese sowie die Ablösearbeit $\varphi$ machen bei hohem anomalen Kathodenfall nur einen geringen Bruchteil der Gesamtenergie aus, können also vernachlässigt werden. Dadurch wird eine zu große Erwärmung der Anode berechnet und damit der mit der ersten Vernachlässigung begangene

Tabelle 3.

Anodenwärme in Bruchteilen der Gesamtenergie bei anomalem Kathodenfall und geringstem Elektrodenabstand.

| Magnesium | | Aluminium | | Eisen | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kathodenfall Volt | $Q_a$ * | Kathodenfall Volt | $Q_a$ * | Kathodenfall Volt | $Q_a$ * |
| 208 | 0,285 | 255 | 0,240 | 313 | 0,301 |
| 237 | 0,309 | 483 | 0,363 | 461 | 0,362 |
| 280 | 0,368 | 586 | 0,395 | 600 | 0,404 |
| 400 | 0,421 | 767 | 0,443 | 750 | 0,436 |
| 500 | 0,454 | 914 | 0,482 | 952 | 0,453 |
| 800 | 0,535 | 1078 | 0,513 | 1240 | 0,477 |
| 1100 | 0,573 | 1400 | 0,580 | 1500 | 0,495 |
| 1575 | 0,654 | 1800 | 0,632 | 1800 | 0,515 |
| 1800 | 0,695 | 2325 | 0,701 | 1950 | 0,530 |
| 2325 | 0,736 | | | 2100 | 0,536 |
| | | | | 2250 | 0,546 |
| | | | | 2400 | 0,573 |

* In Bruchteilen der Gesamtenergie.



Fehler zum Teil kompensiert. Es erhält also nach diesen Annahmen die Anode in Bruchteilen der Gesamtenergie die Wärmemenge

$$Q_a = \frac{1}{1 + A} + \frac{A\,(V_a - v_0)\,x_0}{(1 + A)\,V c_0}.$$

Von den Werten dieser Gleichung sind $Q_a$, $V_a$, $c_0$ gemessen, $x_0$ nach Brose und $v_0$ nach den Stoßgesetzen berechnet. Die einzige Unbekannte ist $A$. Es kann also diese Gleichung benutzt werden, um $A$, das ist diejenige Zahl Kationen, die nötig sind, um im Mittel ein Elektron von der Kathode abzulösen, in Abhängigkeit vom anomalen Kathodenfall zu berechnen.

Diese Rechnungen wurden für die drei genannten Metalle durchgeführt und ihre Ergebnisse zusammen mit den zur Berechnung dienenden Werten von $v_0$, $x_0$, $c_0$ in der Tabelle 4 zusammengestellt. Dabei sind $x_0$

Tabelle 4.

| $V_a$ Volt | $d$ freie Molekülweglängen | $v_0$ Volt | $x_0$ Fallraumlängen | $c_0$ Fallraumlängen | $Q_a$ in Bruchteilen der Gesamtenergie | $A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1. Magnesium. | | | |
| 200 | 58 | 22,4 | 0,418 | 1,60 | 0,280 | (17) |
| 300 | 33 | 59 | 0,356 | 1,53 | 0,356 | (4,0) |
| 400 | 27 | 94 | 0,319 | 1,40 | 0,408 | 2,5 |
| 600 | 23,4 | 160 | 0,275 | 1,27 | 0,476 | 1,65 |
| 800 | 22,2 | 223 | 0,245 | 1,24 | 0,527 | 1,23 |
| 1000 | 21,3 | 289 | 0,226 | 1,24 | 0,566 | 1,00 |
| 1500 | 20,7 | 444 | 0,190 | 1,24 | 0,647 | 0,66 |
| 2000 | 20,3 | 616 | 0,162 | 1,24 | 0,710 | 0,47 |
| 2500 | 20,0 | 760 | 0,138 | 1,24 | 0,767 | 0,33 |
| | | | 2. Aluminium. | | | |
| 200 | 75 | 23 | 0,42 | 1,53 | 0,280 | (24) |
| 300 | 63 | 37 | 0,388 | 1,48 | 0,300 | (11,0) |
| 400 | 39 | 69 | 0,349 | 1,32 | 0,338 | 5,54 |
| 600 | 31,5 | 121 | 0,305 | 1,25 | 0,404 | 2,85 |
| 800 | 28,7 | 169 | 0,272 | 1,24 | 0,456 | 2,0 |
| 1000 | 27,9 | 220 | 0,253 | 1,24 | 0,500 | 1,47 |
| 1500 | 26,8 | 342 | 0,224 | 1,24 | 0,583 | 0,94 |
| 2000 | 26,3 | 474 | 0,197 | 1,24 | 0,660 | 0,63 |
| 2500 | 26,0 | 584 | 0,175 | 1,24 | 0,725 | 0,45 |
| | | | 3. Eisen. | | | |
| 300 | 93 | 21,4 | 0,428 | 1,53 | 0,300 | (31) |
| 400 | 51 | 51 | 0,371 | 1,40 | 0,337 | (7,5) |
| 600 | 39,5 | 95 | 0,329 | 1,27 | 0,404 | 3,21 |
| 800 | 36,6 | 136 | 0,294 | 1,24 | 0,438 | 2,33 |
| 1000 | 35,0 | 176 | 0,275 | 1,24 | 0,457 | 1,98 |
| 1500 | 33,5 | 275 | 0,239 | 1,24 | 0,496 | 1,49 |
| 2000 | 32,8 | 373 | 0,212 | 1,24 | 0,534 | 1,18 |
| 2500 | 32,3 | 470 | 0,188 | 1,24 | 0,575 | 0,94 |

und $c_0$ auf die zugehörige Dicke $d_\lambda$ des Fallraumes bezogen, was zulässig ist, da nur ihr Verhältnis vorkommt, so daß $d_\lambda$ sich heraushebt. Letztere Größe ist ebenfalls angegeben. Sie wurde aus einigen Messungen entnommen, die gut mit der von Aston gegebenen Formel (beim Druck 1)

$$d = A + \frac{BF}{V - E} \quad (A, B, F, E \text{ Konstanten } V \text{ Kathodenfall})$$

übereinstimmen. Aus $d_\lambda$ ist $v_0$ unter Zugrundelegung der Astonschen Feldverteilung unter der Annahme, daß bei jedem Stoß ein Viertel der Energie im Mittel verlorengeht, rein arithmetisch berechnet. Bei der Broseschen Feldverteilung würden sich ein wenig kleinere Werte ergeben, die

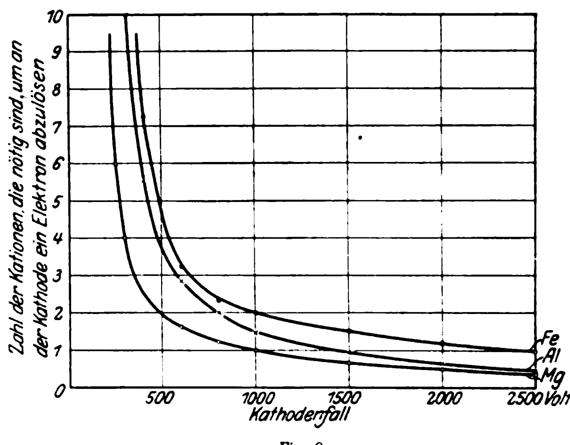



Fig. 8.

jedoch das Ergebnis nur unwesentlich ändern würden. $x_0$ ergibt sich aus der Schwerpunktlage der Wärmeentwicklung im Fallraum gemäß Fig. 3 in Verbindung mit der Verschiebung der Wärmekurve gegen die Feldkurve, die um so größer ist, je schneller die Feldstärke ansteigt. $c_0$ in Abhängigkeit von $d_\lambda$ beruht auf direkten Messungen.

In Fig. 8 sind die Werte von $A$ für die drei Metalle aufgetragen. Die Kurven zeigen einen sehr steilen Abfall bei Überschreitung des normalen Kathodenfalles, d. h. die beim normalen Kathodenfall relativ sehr große Zahl Kationen, die nötig sind, um ein Elektron von der Kathode abzulösen, fällt mit steigendem Kathodenfall anfangs sehr schnell ab. Beim Kathodenfall von 2280 Volt bei Fe, 1430 Volt bei Al, 1000 Volt bei Mg ist gerade ein Kation nötig, um ein Elektron abzulösen. Die mittleren Auftreffgeschwindigkeiten der Kationen auf die Kathode sind dabei 420, 325 und 290 Volt, d. h. sie verhalten sich wie 3,9 : 3,0 : 2,7

oder annähernd wie die Ablösearbeit der Elektronen der drei Metalle (3,7 : 3,0 : 2,7).

Es haben also die thermischen Messungen ergeben, daß, während beim normalen Kathodenfall an der Kathode die Strömung der Kationen diejenige der Elektronen weit überwiegt, mit steigendem Kathodenfall die zweite auf Kosten der ersten zunimmt, und daß oberhalb von 2500 Volt bei allen drei Metallen der Elektronenstrom größer ist als der Kationenstrom. Es sei schon hier hervorgehoben, daß diese Ergebnisse für eine Theorie der Kathodenzerstäubung von besonderer Wichtigkeit sind. Da nur derjenige Bruchteil des Stromes für die Kathodenzerstäubung in Frage kommt, der der Kathode Kationen zuführt, also nur der Bruchteil $i_+$, und da dieser nicht nur mit dem Kathodenfall stark ansteigt, sondern auch von Metall zu Metall verschieden ist, besteht keine Aussicht, die Abhängigkeit der zerstäubten Metallmenge von Kathodenfall und Kathodenmetall theoretisch zu erfassen, wenn der Gesamtstrom anstatt des positiven Stromanteiles $i_+$ als Parameter benutzt wird. Da nach den vorstehenden Messungen $i_+$ einen um so größeren Bruchteil von $i$ ausmacht, je größer die Ablösearbeit $\varphi$ des Kathodenmetalles, d. h. je edler dieses ist, so folgt, daß bei Zugrundelegung des Gesamtstromes $i$ ceteris paribus eine um so stärkere Zerstäubung zu erwarten ist, je edler das zerstäubende Metall ist.

---

# Über den scheinbaren Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1926.)

**Der Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der lichtelektrisch-quantenhaften Lichtabsorption im festen Körper beruht nicht auf einem Unterschied der spezifischen Wirksamkeit der verschiedenen Wellen: Alle Wellen spalten lediglich Elektronen ab. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich zwanglos durch die experimentell wohlbegründete Annahme deuten, daß die Raumelemente des Gitters nur einen gewissen, von der Temperatur abhängigen Höchstwert der Störung durch lichtelektrische Elektronenabspaltung ertragen, bis ruckweise ein Ausgleich erfolgt. Diese Störungen bewirken analog den Störungen durch Wärmebewegung oder andere Gitterfehler die Erweiterung des Spektrums nach langen Wellen (Fig. 1 und 2). Sie verschwinden, sobald das in diesem Gebiet (also nur von gestörten Zentren) absorbierte langwellige Licht durch weitere Elektronenabspaltung die Störungen über den kritischen Grenzwert hinaus erhöht.**

§ 1. Bei der Lichtabsorption in festen Körpern kennen wir nunmehr etliche Sonderfälle, in denen die Elementarprozesse zur Abspaltung von Elektronen, also zu innerer lichtelektrischer Wirkung führen. Zum Nachweis dieser Erscheinung dient der lichtelektrische Primärstrom. Doch ist dieser elektrische Nachweis auf die Fälle beschränkt, in denen sich die abgespaltenen Elektronen um hinreichend große Wegstrecken verschieben.

Bei der zur Ionisierung führenden Lichtabsorption in festen Körpern sind nun zwei auffällige Erscheinungen weit verbreitet:

a) Die Lichtabsorption bewirkt eine Erregung. D. h. der Absorptionskoeffizient wird verändert, insbesondere im Gebiete längerer Wellen erhöht. Es werden infolge der Erregung auch solche Wellen absorbiert, die vorher ungeschwächt durch den Körper hindurchgingen: „langwelliges Licht“.

b) Langwelliges Licht stellt den unerregten Ausgangszustand wieder her. Dabei beobachtet man im elektrischen Felde eine Elektrizitätsbewegung gleicher Richtung und Größenordnung, wie man zuvor bei einer Erregung im Felde nachweisen konnte[1]).

Man wird zunächst eine photochemische Deutung ins Auge fassen, etwa nach folgendem altbekannten Schema: Eine Modifikation $A$ wird durch Lichtabsorption in eine energiereichere Modifikation $B$ verwandelt. $B$ hat eine Absorption bei längeren Wellen. Absorption in $B$ führt

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924.

zum Abbau von $B$ unter Rückverwandlung in $A$. Hier läge also ein wirklicher Antagonismus verschiedener Spektralbereiche vor. Kurze Wellen machen die Reaktion $A \rightarrow B$, lange Wellen $B \rightarrow A$. Dies photochemische Schema muß dann noch mit den Beobachtungen im elektrischen Felde in Übereinstimmung gebracht werden: Während der Lichtabsorption in $A$ entweichen Elektronen und entfernen sich um Wege, die die Molekülabstände um Größenordnungen übertreffen. Bestände das dabei entstehende $B$ aus positiven Ionen, so hätte man ein Absorptionsspektrum zu erwarten, das kurzwelliger als das von $A$ liegt. Nach den Beobachtungen ist aber gerade das Umgekehrte der Fall. Infolgedessen hat man die Annahme zu machen, daß der Elektronenverlust sogleich spontan aus der Umgebung ersetzt wird, so daß die energiereichere Modifikation $B$ wieder elektrisch neutral wird. Einen gleichen Ersatz hätte man bei der Rückverwandlung $B \rightarrow A$ anzunehmen. Die Elektrizitätsbewegungen würden sowohl bei der Reaktion $A \rightarrow B$ wie $B \rightarrow A$ nur eine durch ein kurzlebiges Zwischenstadium bedingte Begleiterscheinung einer photochemischen Umsetzung bilden.

§ 2. Diese photochemische Auffassung mit ihrem Antagonismus zweier Spektralbereiche wird jedoch durch die quantitative Untersuchung der Absorptionsspektra unwahrscheinlich gemacht. Die Spektra des unerregten und des erregten Kristalls sind durchaus nicht wesentlich voneinander verschieden. Sie fallen im Gegenteil überraschend weitgehend zusammen. Nur zeigt der erregte Kristall, um es kurz zu sagen, das Absorptionsspektrum, das der unerregte bei gesteigerter Temperatur besitzt. Zur Erläuterung sind in den Fig. 1 und 2 zwei schematische Bilder gezeichnet.

Fig. 1 bezieht sich auf einen Kristall mit Fremdfärbung, z. B. NaCl, das entweder mit Röntgenlicht oder additiv mit Na-Dampf gelb verfärbt worden ist. Kurve $a$ gibt die Absorption des unerregten, Kurve $b$ die des erregten Kristalls. Fig. 2 bezieht sich auf einen Kristall mit Eigenfärbung, z. B. rotes Selen [1]).

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **35**, 243, 1925, Fig. 7. In beiden Fällen sind selbstverständlich nur diejenigen Absorptionsgebiete gezeichnet, die mit lichtelektrischer Wirkung verbunden sind. Daneben gibt es, wie wir stets betont haben, andere Absorptionen in festen Körpern, die nicht zur Ionisierung führen. Wir nennen als Beispiele die roten Absorptionsbanden im blauen Steinsalz oder die ultravioletten Absorptionsbanden verunreinigter Diamanten. — Falls sich in einem Spektralgebiet solche verschiedenartigen Absorptionen überlagern, so kann der einfache Zusammenhang von optischer Absorption und lichtelektrischer Wirkung bis zur Unkenntlichkeit verschleiert werden.

§ 3. Es wurde oben kurz behauptet, daß die Absorptionskurven *a* der unerregten Kristalle durch Temperatursteigerung eine Änderung erfahren, die sie weitgehend dem Kurventyp *b* (also der Absorptionskurve erregter Kristalle) ähnlich macht. Für die Kristalle mit Eigenfärbung nach Fig. 1 ist dieser Einfluß der Temperatur altbekannt. Eine Erweiterung des Absorptionsspektrums durch Erwärmung nach längeren Wellen ist für zahlreiche Substanzen nachgewiesen worden. Für die Kristalle mit Fremdfärbung gemäß Fig. 2 ist der Einfluß der Temperatur

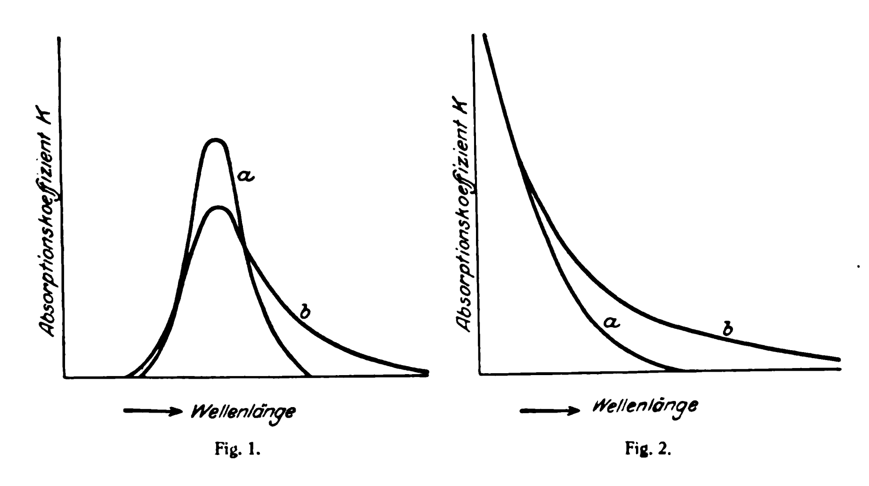



Fig. 1. Fig. 2.

zunächst durch elektrische Ausmessung des Absorptionsspektrums erhalten worden[1]). Dann hat ihn Herr Flechsig[2]) auf optischem Wege für mehrere Alkalihalogenide bestätigen können.

Die Arbeit Flechsigs hat aber gleichzeitig ein weiteres Ergebnis gebracht: Es wird festgestellt, daß Gitterfehler, wie sie in synthetisch gewonnenen Kristallen vorkommen, in gleichem Sinne wie eine Temperaturerhöhung wirken[3]). Auch sie verursachen in Fig. 2a eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten im Maximum und eine Erweiterung des Absorptionsspektrums in Richtung längerer Wellen. Für Kristalle mit Eigenfärbung, also Absorptionstyp der Fig. 1a, hat Herr Reuss inzwischen das Entsprechende gefunden: Je gestörter das Gitter, desto weiter erstreckt sich das Absorptionsspektrum des unerregten Kristalls

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ebenda **34**, 249, 1925; Phys. ZS. **26**, 481, 1925.

[2]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.

[3]) Z. Gyulai hat schon (ZS. f. Phys. **31**, 296, 1925, Fig. 4) auf diese Verflachung der Absorptionskurve hingewiesen.

ins Gebiet langer Wellen. Herr Reuss wird seine Messungen später veröffentlichen.

Angesichts dieser Befunde, also des gleichartigen Einflusses von Temperaturerhöhung, Gitterfehlern und Erregung auf das Absorptionsspektrum, glauben wir den Vorgang der Erregung und ihrer Beseitigung durch langwelliges Licht nunmehr recht einfach deuten zu können: und zwar, was uns erfreulich erscheint, im wesentlichen einheitlich für die Kristalle mit Eigenfärbung und die mit Fremdfärbung.

§ 4. Wir machen uns folgendes Bild: Gegeben sei ein Kristall mit unerregten Zentren [1]), und zwar, um gleich den allgemeineren Fall zu nehmen, im elektrischen Felde. Die Absorption eines Lichtquants spaltet ein Elektron ab. Es läuft bis zum nächsten Hindernis auf die Anode zu, im günstigsten Fall sogar bis zur Anode. Das aus dem Zentrum entwichene Elektron wird von seiten eines Nachbarmoleküls ersetzt. Das Zentrum selbst ist im chemischen Sinne nicht verändert. Nur befindet es sich jetzt in einer durch die positive Ladung stärker gestörten Umgebung. Bei weiterer Lichtwirkung wiederholt sich das Spiel, die Gitterstörungen wachsen. Haben die Gitterstörungen in einem Raumelement [2]) einen bestimmten Grenzwert erreicht, so gruppiert sich das Gitter in den Ausgangszustand zurück, entsprechend etwa dem Vorgang der Rekristallisation. Dabei verlagern sich die positiven Ladungen aus der Umgebung der Zentren auf die Kathode zu bis zum nächsten Hindernis, im Grenzfall bis zur Kathode selbst. Auf diese Weise steigt die Erregung nur bis zu einem Höchstwert, obwohl das Licht fortgesetzt neue Störungen schafft. Das gibt ein Gleichgewicht zwischen der Entstehung der Störungen und ihrem ruckweisen Ausgleich. Die Zentren selbst sind chemisch ungeändert geblieben, und daher im wesentlichen auch ihr Absorptionsspektrum. Das Spektrum hat lediglich durch die Störungen in der Zentrenumgebung eine Verflachung nach längeren Wellen erfahren.

Jetzt werde der erregte Kristall mit „langwelligem Licht“ bestrahlt. Die Elementarprozesse bleiben dieselben. Elektronen werden abgespalten

[1]) Unter Zentrum, d. h. Sitz einer lichtelektrisch-quantenhaften Lichtabsorption, sind keineswegs alle Moleküle eines Gitters zu verstehen. Bei den Kristallen mit Eigenfärbung sind es nur die wenigen Moleküle, die den langwelligen Ausläufer der Absorptionsbande bilden. Bei den Kristallen mit Fremdfärbung sind es die fremden Moleküle, also beispielsweise im additiv gelb verfärbten NaCl Na-Atome, sei es, was wahrscheinlich ist, allein, sei es in irgendwelcher mehr chemischen Bindung.

[2]) Oder in der Nachbarschaft eines Zentrums, dieser Punkt ist noch offenzulassen. Er läßt sich vielleicht durch Messungen der prozentischen Erregung in verschieden dicht verfärbten Kristallen klären.



und wandern im Felde ab, ihr Platz wird aus der Nachbarschaft neu besetzt. Wieder bleiben die Zentren die gleichen, wieder nehmen die Gitterstörungen zu. Haben die Störungen an einer Stelle den kritischen Grenzwert erreicht, so erfolgt auch hier der ruckweise Ausgleich, man beobachtet wieder eine Elektrizitätsbewegung in dem Sinne, als ob sich positive Ladungen zur Kathode verlagern. Im Ausgangszustande, d. h. ohne die Störungen, wird das langwellige Licht nicht mehr absorbiert, das umgruppierte Raumelement scheidet für langwelliges Licht aus. Das Spiel dauert an, bis alle Störungen durch positive Ladungen rückgebildet sind. Schließlich ist der Kristall optisch wieder in seinen Ausgangszustand zurückversetzt. Elektrisch bleibt er polarisiert. Ob die polarisierenden Ladungen ganz oder teilweise an den Elektrodengrenzflächen sitzen oder im Innern des Kristalls, hängt nur davon ab, ob die Elektronen den ganzen Kristall durchlaufen haben und zum Teil in die Elektroden ausgetreten sind, oder ob sie unterwegs an Hindernissen hängenblieben. Das alles galt für Versuche im elektrischen Felde. Werden Erregung und Bestrahlung mit langwelligem Licht ohne Feld ausgeführt, so ist der Kristall am Schluß nicht nur optisch, sondern auch elektrisch in seinen Ausgangszustand zurückversetzt. Die abgespaltenen Elektronen, die beim Erregungsvorgang irgendwo in der erweiterten Nachbarschaft des Zentrums festgehalten waren, sind „zurückgekehrt“.

§ 5. In diesem Bilde fehlt der Antagonismus kurzer und langer Wellen. Alle Wellen tun das gleiche. Sie spalten Elektronen ab, die ohne Feld in der Umgebung des Zentrums aufgespeichert werden, im Felde abwandern können. Dem entsprechen zwei experimentelle Befunde: Erstens setzt die Elektrizitätsbewegung trägheitslos ein, ob man den unerregten Kristall mit kurzwelligem oder den erregten Kristall mit langwelligem Licht bestrahlt [1]). Zweitens findet man für beide Fälle pro Einheit absorbierter Lichtenergie Elektrizitätsbewegungen gleicher Größenordnung [2]).

Weiter enthält das Bild die Vorstellung, daß sich Gitterstörungen durch positive Ladungen mit und ohne Feld ausbilden, jedoch nicht über

[1]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **33**, 372, 1925. Die Messungen geben als oberen Grenzwert der Einsatzzeiten $10^{-4}$ sec im ersten und $10^{-1}$ sec im zweiten Falle. Die Messungen im langwelligen Licht werden jetzt fortgeführt. Sie können wahrscheinlich im Falle schwacher Erregung darüber Aufschluß geben, bei welcher Zahl der Störungen im Raumelement bzw. in der Nachbarschaft eines Zentrums der ruckweise Ausgleich erfolgt. Es wird sich vermutlich nur um kleine Zahlen handeln.

[2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925, Tabelle 2.

einen Höchstwert hinaus. Beides wird durch viele Erfahrungen bestätigt. Die Erregung[1]), optisch oder elektrisch gemessen, läßt sich auch bei beliebig großen Lichtdichten und Belichtungszeiten nicht über einen Sättigungswert hinausbringen. Der Sättigungswert soll nach unserem Bilde durch ein dynamisches Gleichgewicht bedingt sein. Dem entspricht elektrisch die Existenz stationärer lichtelektrischer Primärströme im kurzwelligen Licht.

Die Vorstellung vom kritischen Höchstwert der möglichen Gitterstörungen wird fernerhin durch die Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen auf das beste gestützt. Daß die Erregung bei — 180° größer ist als bei Zimmertemperatur, daß eine Erhitzung über 100° hinaus die Erregung stark vermindert[2]), war qualitativ schon für verfärbtes NaCl bekannt und verständlich. Neuerdings hat Herr Gyulai[3]) den Einfluß der Temperatur durch systematische Untersuchungen erheblich geklärt. Herr Gyulai zeigt eindeutig, daß für ein Kristallindividuum zu einer bestimmten Temperatur ein Gleichgewichtswert der Erregung gehört. Unterhalb desselben ist die Erregung sehr viel stabiler, als wir früher je angenommen hatten. Infolgedessen kann Herr Gyulai schon mit sehr kleinen Lichtdichten in langen Zeiten die Sättigungserregung erzielen. Besonders beweisend sind die Versuche, in denen die Temperatur zwischen der Belichtung und der Messung der Erregung geändert wird. Wird bei tiefer Temperatur belichtet und dann erhitzt, so gelangt man in einiger Zeit zu einer der hohen Temperatur zugehörigen kleinen Erregung. Dabei wird die Einstellung auf das neue, also tiefer gelegene Gleichgewicht durch gleichzeitige Belichtung beschleunigt, in bester Übereinstimmung mit der Vorstellung eines kritischen Höchstwertes der Störungen. Umgekehrt gibt eine Belichtung bei hoher Temperatur hinterher bei tiefer Temperatur nur den kleinen, zur höheren Temperatur gehörenden Sättigungswert. Es bleibt also die Absorption für langwelliges Licht, die man durch Belichtung bei hoher Temperatur hergestellt hat, auch hinterher bei einer Abkühlung erhalten. Man muß eine

[1]) Als Maß der Erregung hat am besten der Bruchteil der Zentren zu gelten, der erregt ist. Die Bestimmung dieses Bruchteils ist von Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925, versucht worden. Sie dürfte auch die Größenordnung richtig wiedergeben. Für orientierende Messungen genügt ein relatives Maß: die Zunahme des Absorptionskoeffizienten solchen langwelligen Lichtes, das in den unerregten Zentren nicht mehr merklich absorbiert wird. Nur muß man dann bei eventuellen Temperaturerhöhungen beachten, daß sich das Spektrum der unerregten Zentren weiter nach langen Wellen ausdehnt.

[2]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925.

[3]) Z. Gyulai, erscheint demnächst.

weitere Belichtung bei tiefer Temperatur anfügen, um den dieser Temperatur entsprechenden, absolut höheren Bestand erregter Zentren zu erzielen.

Der wesentliche Zug des Bildes, die Existenz eines Höchstwertes der räumlichen Dichte störender Ladungen, scheint uns durch Gyulais Messungen wohl begründet zu sein.

Schließlich bleibt noch ein letzter Punkt des Bildes zu besprechen: Die Zentren sollen am Schluß jedes $h\nu$-Prozesses wieder elektrisch neutral sein, die positive Restladung also nicht im Zentrum, sondern in einem Nachbarmolekül lokalisiert sein. Wie man leicht übersieht, ist dieser Punkt nur von nebensächlicher Bedeutung: An sich könnten ebensogut positiv zurückbleibende Zentren die Störung der anderen Zentren übernehmen. Doch glauben wir quantitative Einzelheiten, vor allem die praktische Flächengleichheit der Absorptionskurven *a* und *b* in Fig. 2, leichter zu verstehen, wenn ein Zentrum nach dem $h\nu$-Prozeß wieder neutralisiert wird und nicht für weitere $h\nu$-Prozesse ausfällt.

Im Grunde sind alle einzelnen Züge des Bildes schon seit längerem in unseren lichtelektrischen Arbeiten benutzt worden. Abwanderung der Elektronen hieß negativer Primärstromanteil, Einrücken des Ersatzes (der die positiven Ladungen auf die Kathode zu verlagert) hieß der positive Primärstromanteil. Der Ersatz sollte keineswegs nur durch langwelliges Licht bewirkt werden, sondern durch Licht jeder Wellenlänge. Neben dem Licht jeder Wellenlänge sollte die Wärmebewegung Ersatz bewirken. Neu ist eigentlich nur die auf Herrn Gyulais Messungen gegründete Vorstellung eines durch Kristall und Temperatur gegebenen kritischen Grenzwertes störender Ladungen, die erst erreicht sein muß, bevor der positive Primärstrom einen Ausgleich bewirkt [1]).

§ 6. In der Überschrift dieser Mitteilung haben wir den Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung einen scheinbaren genannt. Damit wollen wir zum Ausdruck bringen, daß sich kurze und lange Wellen nicht in ihrer spezifischen Wirksamkeit unterscheiden, etwa in dem Sinne, daß kurze Wellen photochemisch wirken, während lange Wellen die Reaktionsprodukte durch lokale Wärmewirkung oder dergleichen wieder abbauen [2]). Wir sind der An-

---

[1]) Wir glauben, daß der kritische Grenzwert im Verein mit den lokalen Wärmeschwankungen des Gitters in einfacher Weise die Tatsache erklärt, daß die Störungen so überaus große Unterschiede ihrer Lebensdauer zeigen. (Man denke an die Fälle, in denen sich der Ausgleich der Störungen optisch durch die Begleiterscheinung der Phosphoreszenz verfolgen läßt.)

[2]) Das war zunächst unsere Auffassung, als wir 1920 den Antagonismus bei der lichtelektrischen Leitung im Diamanten auffanden. ZS. f. Phys. **8**, 123, 1920, § 3.



sicht, daß es sich in unserem Falle bei kurzen wie bei langen Wellen um dieselben Elementarprozesse handelt, die sich mit einem einfachen physikalischen Bilde wiedergeben lassen. Es ist zum mindesten eine Arbeitshypothese, die zu mancherlei quantitativen Nachprüfungen anregt. Auch wird zu untersuchen sein, wie weit sich die hier vorgeschlagene Auffassung auf andere Fälle eines Antagonismus verschiedener Wellen bei der Absorption in festen Körpern übertragen läßt. Wir denken u. a. an das Phosphoreszenzproblem[1]) und an die photographische Platte (Herscheleffekt. — Es lag uns zunächst daran, über den Antagonismus der verschiedenen Spektralgebiete bei der lichtelektrischen Leitung Klarheit zu gewinnen, da uns die Ausnutzung dieses Antagonismus bei der Entwirrung der lichtelektrischen Primärstromerscheinungen so wesentlich geholfen hatte.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität. März 1926.

---

[1]) Vgl. dazu B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **35**, 243, 1925, § 7; **21**, 1, 1924.

# Zur additiven Färbung von Alkalihalogenidkristallen.

Von **Z. Gyulai**, z. Z. in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. April 1926.)

**Es wird eine technisch besonders einfache Anordnung zur additiven Färbung verwandt. — Entgegen Angaben der Literatur lassen sich auch synthetisch gewonnene Kristalle additiv färben. — Fig. 1 und 2 geben die spektrale Verteilung des Absorptionskoeffizienten für KCl und KBr. — Halbwertsbreiten und Lage des Maximums stimmen mit den Werten, die man bei Färbung durch Röntgenlicht erhält, gut überein. — Das gleiche gilt vom Absolutwert der „Erregung", d. h. dem Einfluß des Lichtes auf die Gestalt der Absorptionskurve. — Eine Absorption durch gröbere kolloidale Teile ist als störende Nebenerscheinung nicht zu vermeiden.**

Durch Röntgenlicht, radioaktive Strahlen usw. verfärbte Alkalihalogenide sind in den letzten Jahren mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Es handelt sich dabei um die Herstellung der Färbung, den Einfluß von Verunreinigungen, Entfärbung durch Wärme und Thermolumineszenz, den Mechanismus der meist sehr selektiven Lichtabsorption, um lichtelektrische Leitung, um Entfärbung durch Licht mit phosphoreszenzartiger Nachwirkung [Radiophotolumineszenz][1]), weiter um echte, reversible Phosphoreszenz [2]), um Fluoreszenz und Tribolumineszenz. — Bei den Untersuchungen stört meistens die Überlagerung mehrerer dieser Erscheinungen, vor allem die Entfärbung durch Licht und Wärme, also die geringe Stabilität der Zentren.

Es lag seit langem nahe, diese Schwierigkeit durch Anwendung einer anderen, und zwar der bekannten additiven Färbung mit Alkalimetalldampf zu umgehen. Man wußte z. B., daß die nach beiden Methoden erhaltenen gelben NaCl-Kristalle visuell eine weitgehende Übereinstimmung zeigten. Auch habe ich kürzlich berichtet, daß das Absorptionsspektrum eines additiv verfärbten NaCl-Kristalles quantitativ weitgehend mit dem der durch Strahlung verfärbten Kristalle übereinstimmt. Insbesondere habe ich eine für die lichtelektrisch-quantenhafte

---

[1]) K. Przibram, Zusammenfassende Berichte. ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923; Phys. ZS. **25**, 640, 1924.

[2]) A. Frum, Dissertation Göttingen 1925.

Absorption charakteristische Einzelheit nachweisen können: die als „Erregung“ bezeichnete, durch den Absorptionsprozeß hervorgerufene Verflachung des Spektrums nach langen Wellen [1]).

Angesichts dieser Sachlage habe ich inzwischen außer NaCl einige andere Alkalihalogenide mit additiver Färbung auf ihr Absorptionsspektrum untersucht, um zu sehen, wie weit die haltbaren, additiv gefärbten Kristalle als Ersatz für die instabilen, mit Strahlen verfärbten dienen können. Ich teile diese mehr beiläufig gewonnenen Ergebnisse hier kurz mit, da ich in absehbarer Zeit keine Gelegenheit habe, sie im Rahmen einer größeren Arbeit zu veröffentlichen.

Zur additiven Färbung benutzt man meist das Verfahren Giesels [2]), der ausgeglühte, natürliche Kristalle in einer Alkalimetalldampfatmosphäre erhitzt. Das Gieselsche Verfahren hat seinerzeit auch Siedentopf [3]) in seiner bekannten Untersuchung angewandt, in der er die Zusammenflockung der färbenden Zentren zu Ultramikronen nachgewiesen hat. Nach Giesels Verfahren waren auch meine oben erwähnten NaCl-Kristalle, die die „Erregung“ zeigten, hergestellt worden [4]). — Nach langem Probieren bin ich jedoch bei einem Vorläufer des Gieselschen Verfahrens angelangt: Rose [5]) hatte 1863 gezeigt, daß NaCl-Pulver in flüssigem Na die blaue Färbung annimmt, die Siedentopf später den durch Zusammenflockung entstandenen Ultramikronen oder Kolloiden zugeordnet hat. — Demgemäß kam schließlich folgende einfache Anordnung zustande:

Die meist synthetisch [6]) hergestellten Kristalle wurden in Stücken bis zu 1 $cm^3$ Größe in ein Reagenzglas aus Hartglas getan, einige Stücke von oberflächlich gereinigtem K oder Na hinzugefügt und das Glas oben zugestopft. Dann wurde das Glas im Bunsenbrenner bis Dunkelrotglut erhitzt und diese Temperatur einige Zeit (5 Minuten bis 1 Stunde) aufrechterhalten. Das flüssige Metall benetzt die Kristalloberfläche, außerdem dringt es in sichtbare Spalten in Form feiner metallglänzender Lamellen ein. Der eigentliche Färbeprozeß beruht allem Anschein nach

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924; Z. Gyulai, ebenda **33**, 251, 1925.

[2]) F. Giesel, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 156, 1897.

[3]) H. Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 855, 1905.

[4]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **35**, 411, 1926, Fig. 5.

[5]) H. Rose, Pogg. Ann. **120**, 1, 1863.

[6]) S. Kyropulos, ZS. f. anorgan. Chem. **154**, 308, 1926. Die Literaturangabe (z. B. Erdmann, Lehrbuch der anorgan. Chemie, 4. Aufl., S. 528), daß synthetische Kristalle sich nicht additiv färben lassen, ist zu berichtigen.

auf Diffusion des Dampfes. Dementsprechend werden die Randpartien bevorzugt, doch gelingt es, durch das ganze Innere hindurch eine auffallend homogene Färbung zu erzielen. Beobachtungen im Ultramikroskop zeigten, daß die Färbung von Amikronen herrührt. Der gleichmäßig gefärbte Grund erwies sich als optisch leer. Nur in vereinzelten Raumelementen fanden sich einige Ultramikronen eingesprengt. — Die Absorptionsspektra wurden in üblicher Weise durch lichtelektrische Photometrie bestimmt.

Für NaCl (natürliche Kristalle) ergaben sich Absorptionsspektra, die dem früher nach Giesel oder Siedentopf verfärbten Kristalle so weitgehend glichen, daß ich auf meine frühere graphische Darstellung verweisen kann [1]). Der Absorptionskoeffizient $\varkappa$ des unerregten Kristalls lag im Maximum zwischen 0,2 und 0,8 $mm^{-1}$. Bei tieferer Verfärbung trat das Zusammenflocken der färbenden Teilchen zu Ultramikronen in erheblichem Umfang ein. Die Halbwertsbreite der resonanzartigen Absorptionskurven betrug mit kleinen Abweichungen 85 $m\mu$, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die früher für Färbung mit Röntgenlicht veröffentlicht worden sind [2]). Die „Erregung“ verminderte $\varkappa$ im Maximum um 0,05 bis 0,15 $mm^{-1}$.

Synthetisches KCl ließ erheblich höhere Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ erzielen, ohne daß ein von den Kolloiden herrührende Grund in störender Weise hervortrat. Fig. 1 gibt ein Beispiel, in dem $\varkappa$ fast den Wert 3,2 erreicht. Die Halbwertsbreite (84 $m\mu$) stimmt gut mit Flechsigs [3]) Befund (86 $m\mu$) überein, der mit Röntgenlicht verfärbte synthetische Kristalle ausgemessen hat. Das Maximum von $\varkappa$ liegt jedoch nach Flechsig bei 563 $m\mu$, also um 7 $m\mu$ weiter nach langen Wellen. Ich möchte den Grund dieser Abweichung in der zusätzlichen Färbung durch einige Ultramikronen suchen, deren Existenz sich ja für Wellen unterhalb 400 $m\mu$ deutlich bemerkbar macht. Doch kann statt dessen oder daneben noch in Frage kommen, daß Flechsigs Kristalle größere Gitterfehler enthielten, als die meinigen, da Gitterfehler das Maximum ebenso wie Temperaturerhöhung nach längeren Wellen verschieben (vgl. Fig. 2 und 4 bei Flechsig).

---

[1]) l. c., Fig. 5.

[2]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **33**, 251, 1925, Fig. 3. Bei älteren Messungen von Przibram (Phys. ZS. **25**, 640, 1924) und P. L. Bayley (Phys. Rev. **23**, 771, 1924) war der Einfluß der „Erregung“ noch nicht bekannt.

[3]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926.

Durch Erregung ließ sich der Absorptionskoeffizient $\varkappa$ um etwa 0,1 mm$^{-1}$ erniedrigen. Das ist die gleiche Größenordnung, die Flechsig an schwach mit Röntgenlicht verfärbten Präparaten beobachtet hat. Sie spricht für die Vorstellung von Gudden und Pohl[1]), daß die „Erregung“ von einer Störung des Gitters durch positive Restladungen

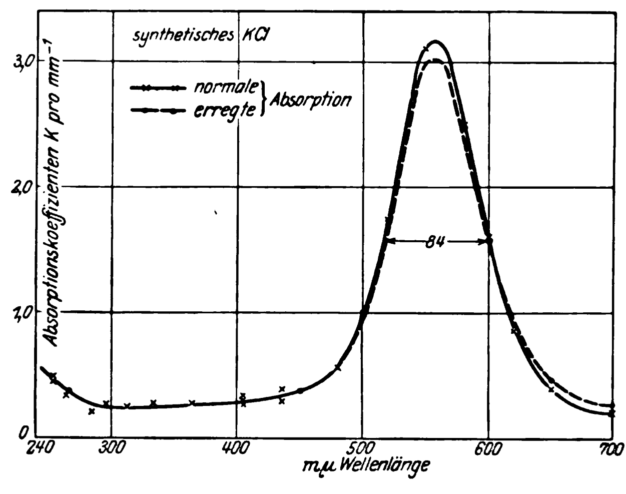



Fig. 1.

herrührt, die bei gegebener Temperatur eine obere Grenze im Raumelement nicht überschreiten kann, ohne daß ein ruckweiser Ausgleich erfolgt.

Hohe Absorptionskoeffizienten ohne erhebliche Kolloidbildung lassen sich ferner in synthetischem KBr erzielen ($\varkappa$ bis 3,6 mm$^{-1}$). Fig. 2 gibt zwei Beispiele. Halbwertsbreite (120 bis 130 m$\mu$) und Wellenlänge des Maximums (620 m$\mu$) stimmen wieder befriedigend mit Flechsigs Befund (130 bzw. 630 m$\mu$) überein. Die Erregung war wieder von der gleichen Größenordnung, $\varkappa$ ließ sich im Maximum um etwa 0,1 mm$^{-1}$ erniedrigen.

Der Grund, aus dem auch diese Messung im Bilde vorgeführt wird, ist der folgende: Ich habe viel herumprobiert, die Kristalle mit einem fremden Alkalimetall zu färben, z. B. NaCl mit K. Die Versuche

---

[1]) B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **37**, 881, 1926.

waren ebenso ergebnislos, wie die früherer Autoren[1]). Das soll Fig. 2 für KBr zeigen. Bei Kurve *k* war der Kristall mit flüssigem K, bei Kurve *n* mit flüssigem Na verfärbt worden. Die Übereinstimmung der Kurven *k* und *n* geht so weit, daß man in beiden Fällen die gleichen Zentren der Absorption annehmen muß.

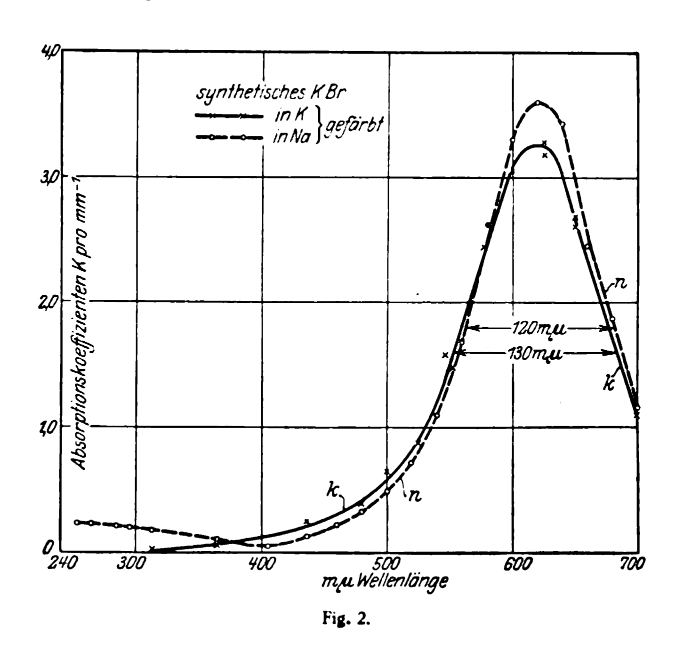



Fig. 2.

Färbt man NaCl in flüssigem K, so erreicht man bei gleicher Erhitzungsdauer nur erheblich schwächere Färbungen als im flüssigen Na. Hier dürfte es sich um Na-Atome handeln, die als Verunreinigung im K vorhanden sind und in den Kristall hineindiffundieren. Pohl und Pringsheim[2]) haben diese spurenweisen Beimengungen fremder Alkalimetalle im Na und K schon 1912 mit Hilfe des selektiven Photoeffekts nachweisen können. KBr erreicht in flüssigem Na praktisch die gleichen Verfärbungsgrade wie in flüssigem K. Vielleicht handelt es sich in diesem Falle darum, daß etliche K-Atome des Gitters durch hineindiffundierendes Na ersetzt werden, und so K-Atome als Zentren der Lichtabsorption frei werden. — Die experimentelle Entscheidung dieser Frage steht noch aus.

---

[1]) F. Giesel, l. c. H. Siedentopf, l. c.

[2]) R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 46, 1912.

Diese Beispiele mögen genügen. Zusammenfassend glaube ich sagen zu können, daß sich die additiven Färbungen als Ersatz der mit Röntgenlicht erzielbaren in manchen Fällen benutzen lassen, und man so den Vorteil der großen Stabilität der additiven Färbung ausnutzen kann. Doch dürfte die Anwendung der additiv verfärbten Kristalle auf die Fälle beschränkt sein, in denen man eine geringfügige Absorption durch größere kolloidale Teile mit in den Kauf nehmen kann.

Für die optischen Messungen sind Mittel des Elektrophysikausschusses der Notgemeinschaft benutzt worden.

Göttingen, I. Physikal. Institut der Universität, Februar 1926.

# Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie.

Von **Oskar Klein** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 28. April 1926.)

**Auf den folgenden Seiten möchte ich auf einen einfachen Zusammenhang hinweisen zwischen der von Kaluza [1]) vorgeschlagenen Theorie für den Zusammenhang zwischen Elektromagnetismus und Gravitation einerseits und der von de Broglie [2]) und Schrödinger [3]) angegebenen Methode zur Behandlung der Quantenprobleme andererseits. Die Theorie von Kaluza geht darauf hinaus, die zehn Einsteinschen Gravitationspotentiale $g_{ik}$ und die vier elektromagnetischen Potentiale $\varphi_i$ in Zusammenhang zu bringen mit den Koeffizienten $\gamma_{ik}$ eines Linienelementes von einem Riemannschen Raum, der außer den vier gewöhnlichen Dimensionen noch eine fünfte Dimension enthält. Die Bewegungsgleichungen der elektrischen Teilchen nehmen hierbei auch in elektromagnetischen Feldern die Gestalt von Gleichungen geodätischer Linien an. Wenn dieselben als Strahlengleichungen gedeutet werden, indem die Materie als eine Art Wellenausbreitung betrachtet wird, kommt man fast von selbst zu einer partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung, die als eine Verallgemeinerung der gewöhnlichen Wellengleichung angesehen werden kann. Werden nun solche Lösungen dieser Gleichung betrachtet, bei denen die fünfte Dimension rein harmonisch auftritt mit einer bestimmten mit der Planckschen Konstante zusammenhängenden Periode, so kommt man eben zu den obenerwähnten quantentheoretischen Methoden.**

§ 1. Fünfdimensionale Relativitätstheorie. Ich fange damit an, eine kurze Darstellung von der fünfdimensionalen Relativitätstheorie zu geben, die sich nahe an die Theorie von Kaluza anschließt, aber in einigen Punkten von derselben abweicht.

Betrachten wir ein fünfdimensionales Riemannsches Linienelement, für welches wir einen vom Koordinatensystem unabhängigen Sinn postulieren. Wir schreiben dasselbe:

$$d\sigma = \sqrt{\Sigma \gamma_{ik} dx^i dx^k}, \tag{1}$$

wo das Zeichen $\Sigma$, wie überall im folgenden, eine Summation über die doppelt vorkommenden Indizes von 0 bis 4 angibt. Hierbei bezeichnen $x^0 \ldots x^4$ die fünf Koordinaten des Raumes. Die 15 Größen $\gamma_{ik}$ sind die kovarianten Komponenten eines fünfdimensionalen symmetrischen Tensors. Um von denselben zu den Größen $g_{ik}$ und $\varphi_i$ der gewöhnlichen Relativitätstheorie zu kommen, müssen wir gewisse spezielle Annahmen machen. Erstens müssen vier der Koordinaten, sagen wir $x^1, x^2, x^3, x^4$, stets den gewöhnlichen Zeitraum charakterisieren. Zweitens dürfen die Größen

[1]) Th. Kaluza, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1921, S. 966.
[2]) L. de Broglie, Ann. d. Phys. (10) **3**, 22, 1925. Thèses, Paris 1924.
[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361 und 489, 1926.

$\gamma_{ik}$ nicht von der fünften Koordinate $x^0$ abhängen. Hieraus folgt, daß die erlaubten Koordinatentransformationen sich auf die folgende Gruppe beschränken [1]):

$$\left.\begin{aligned} x^0 &= x^{0'} + \psi_0(x^{1'}, x^{2'}, x^{3'}, x^{4'}), \\ x^i &= \psi_i(x^{1'}, x^{2'}, x^{3'}, x^{4'}) \qquad (i = 1, 2, 3, 4). \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Eigentlich hätten wir in der ersten Gleichung Konstante mal $x^{0'}$ anstatt $x^{0'}$ schreiben sollen. Die Beschränkung auf den Wert Eins der Konstante ist ja aber ganz unwesentlich.

Wie man leicht zeigt, bleibt $\gamma_{00}$ bei den Transformationen (2) invariant. Die Annahme $\gamma_{00} = \text{Const.}$ ist deshalb zulässig. Die Vermutung liegt nahe, daß nur die Verhältnisse der $\gamma_{ik}$ einen physikalischen Sinn haben. Dann ist diese Annahme nur eine immer mögliche Konvention. Indem wir die Maßeinheit von $x^0$ vorläufig unbestimmt lassen, setzen wir:

$$\gamma_{00} = \alpha. \tag{3}$$

Man zeigt ferner, daß die folgenden Differentialgrößen bei den Transformationen (2) invariant bleiben, nämlich [1]):

$$d\vartheta = dx^0 + \frac{\gamma_{0i}}{\gamma_{00}}\, dx^i, \tag{4}$$

$$ds^2 = \left(\gamma_{ik} - \frac{\gamma_{0i}\gamma_{0k}}{\gamma_{00}}\right) dx^i\, dx^k. \tag{5}$$

In diesen Ausdrücken soll über die doppelt vorkommenden Indizes von 1 bis 4 summiert werden. Bei solchen Summen wollen wir, wie üblich, das Summenzeichen fortlassen. Die Größen $d\vartheta$ und $ds$ hängen in der folgenden Weise mit dem Linienelement $d\sigma$ zusammen:

$$d\sigma^2 = \alpha\, d\vartheta^2 + ds^2. \tag{6}$$

Auf Grund der Invarianz von $d\vartheta$ und $\gamma_{00}$ folgt nun, daß die vier $\gamma_{0i}$ $(i \neq 0)$, wenn $x^0$ festgehalten wird, sich wie die kovarianten Komponenten eines gewöhnlichen Vierervektors transformieren. Wenn $x^0$ mittransformiert wird, tritt noch der Gradient eines Skalars additiv hinzu. Dies bedeutet, daß die Größen:

$$\frac{\partial \gamma_{0i}}{\partial x^k} - \frac{\partial \gamma_{0k}}{\partial x^i}$$

[1]) Vgl. H. A. Kramers, Proc. Amsterdam **23**, Nr. 7, 1922, wo eine an die nun folgenden Betrachtungen erinnernde Überlegung mit einem einfachen Beweis für die Invarianz von $d\vartheta$ und $ds^2$ gegeben ist.



sich wie die kovarianten Komponenten $F_{ik}$ des elektromagnetischen Feldtensors transformieren. Die Größen $\gamma_{0i}$ verhalten sich also vom invariantentheoretischen Gesichtspunkt wie die elektromagnetischen Potentiale $\varphi_i$. Wir nehmen deshalb an:

$$d\vartheta = dx^0 + \beta\varphi_i dx^i, \tag{7}$$

d. h.

$$\gamma_{0i} = \alpha\beta\varphi_i \qquad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{8}$$

wo $\beta$ eine Konstante bedeutet, und wo die $\varphi_i$ so definiert sind, daß in rechtwinkligen Galileischen Koordinaten gilt:

$$\left.\begin{aligned} (\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z) &= A, \\ \varphi_z &= -cV, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wo $A$ das gewöhnliche Vektorpotential, $V$ das gewöhnliche skalare Potential und $c$ die Lichtgeschwindigkeit bezeichnen.

Die Differentialform $ds$ wollen wir mit dem Linienelement der gewöhnlichen Relativitätstheorie identifizieren. Wir setzen also

$$\gamma_{ik} = g_{ik} + \alpha\beta^2\varphi_i\varphi_k, \tag{10}$$

wobei wir die $g_{ik}$ so wählen wollen, daß in rechtwinkligen Galileischen Koordinaten gilt:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2. \tag{11}$$

Hiermit sind die Größen $\gamma_{ik}$ auf bekannte Größen zurückgeführt. Das Problem ist nun, solche Feldgleichungen für die Größen $\gamma_{ik}$ aufzustellen, daß sich für die $g_{ik}$ und $\varphi_i$ in genügender Annäherung die Feldgleichungen der gewöhnlichen Relativitätstheorie ergeben. Auf dieses schwierige Problem wollen wir hier nicht näher eingehen, sondern wir wollen nur zeigen, daß die gewöhnlichen Feldgleichungen von dem Gesichtspunkt der fünfdimensionalen Geometrie sich einfach zusammenfassen lassen. Wir bilden die Invariante:

$$P = \sum \gamma^{ik}\left[\frac{\partial \begin{Bmatrix} i\mu \\ \mu \end{Bmatrix}}{\partial x^k} - \frac{\partial \begin{Bmatrix} ik \\ \mu \end{Bmatrix}}{\partial x^\mu} + \begin{Bmatrix} i\mu \\ \nu \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k\nu \\ \mu \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} ik \\ \mu \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} \mu\nu \\ \nu \end{Bmatrix}\right], \tag{12}$$

wo $\gamma^{ik}$ die kontravarianten Komponenten des fünfdimensionalen metrischen Fundamentaltensors sind und wo $\begin{Bmatrix} rs \\ i \end{Bmatrix}$ die Christoffelschen Dreiindizessymbole bezeichnen, also:

$$\begin{Bmatrix} rs \\ i \end{Bmatrix} = \frac{1}{2}\sum \gamma^{i\mu}\left(\frac{\partial\gamma_{\mu r}}{\partial x^s} + \frac{\partial\gamma_{\mu s}}{\partial x^r} - \frac{\partial\gamma_{rs}}{\partial x^\mu}\right). \tag{13}$$

In dem Ausdruck von $P$ denken wir uns, daß alle Größen von $x^0$ unabhängig sind, und daß $\gamma_{00} = \alpha$ ist.

Betrachten wir nun das über ein geschlossenes Gebiet des fünfdimensionalen Raumes ausgeführte Integral:

$$J = \int P \sqrt{-\gamma}\, d x^0\, d x^1\, d x^2\, d x^3\, d x^4, \tag{14}$$

wo $\gamma$ die Determinante der $\gamma_{ik}$ bedeutet.

Wir bilden $\delta J$ durch Variieren der Größen $\gamma_{ik}$ und $\frac{\partial \gamma_{ik}}{\partial x^l}$, wobei deren Randwerte nicht verändert werden sollen. Hierbei soll $\alpha$ als eine Konstante betrachtet werden. Das Variationsprinzip:

$$\delta J = 0 \tag{15}$$

führt dann zu den folgenden Gleichungen:

$$R^{ik} - \frac{1}{2} g^{ik} R + \frac{\alpha \beta^2}{2} S^{ik} = 0 \quad (i, k = 1, 2, 3, 4) \tag{16a}$$

und

$$\frac{\partial \sqrt{-g}\, F^{i\mu}}{\partial x^\mu} = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{16b}$$

wo $R$ die Einsteinsche Krümmungsinvariante, $R^{ik}$ die kontravarianten Komponenten des Einsteinschen Krümmungstensors, $g^{ik}$ die kontravarianten Komponenten des Einsteinschen Fundamentaltensors, $S^{ik}$ die kontravarianten Komponenten des elektromagnetischen Energie-Impulstensors, $g$ die Determinante der $g_{ik}$ und schließlich $F^{i\mu}$ die kontravarianten Komponenten des elektromagnetischen Feldtensors bedeuten. Setzen wir

$$\frac{\alpha \beta^2}{2} = \varkappa, \tag{17}$$

wo $\varkappa$ die von Einstein gebrauchte Gravitationskonstante bedeutet, so sehen wir, daß die Gleichungen (16a) in der Tat mit den Gleichungen der Relativitätstheorie für das Gravitationsfeld und (16b) mit den generalisierten Maxwellschen Gleichungen der Relativitätstheorie identisch sind für einen materiefreien Feldpunkt [1]).

Wenn wir uns auf die in der Elektronentheorie und der Relativitätstheorie übliche schematische Behandlungsweise der Materie beschränken, können wir die gewöhnlichen Gleichungen für den nicht materiefreien Fall in ähnlicher Weise erhalten. Wir ersetzen $P$ in (14) durch

$$P + \varkappa \Sigma \gamma_{ik} \Theta^{ik}.$$

Um die $\Theta^{ik}$ zu definieren, wollen wir erst den auf ein Elektron oder einen Wasserstoffkern bezüglichen Tensor:

$$\vartheta^{ik} = \frac{d x^i}{d l} \frac{d x^k}{d l} \tag{18}$$

[1]) Siehe z. B. W. Pauli, Relativitätstheorie, S. 719 und 724.

betrachten, wo $dx^i$ die Lageänderungen des Teilchens bezeichnen, und $dl$ ein gewisses invariantes Differential bedeutet. Die $\Theta^{ik}$ sollen gleich der auf die Volumeneinheit bezogenen Summe der $\vartheta^{ik}$ für die verschiedenen Teilchen sein. Wir kommen dann wieder zu Gleichungen vom gewöhnlichen Typus, die mit den gewöhnlichen Feldgleichungen identisch werden, wenn wir setzen:

$$v_0 \frac{d\tau}{dl} = \pm \frac{e}{\beta c}, \tag{19}$$

$$\frac{d\tau}{dl} = \begin{cases} \sqrt{M} \\ \sqrt{m} \end{cases}, \tag{20}$$

wo allgemein

$$v_i = \Sigma \gamma_{i\mu} \frac{dx^\mu}{dl} \tag{21}$$

die kovarianten Komponenten des fünfdimensionalen Geschwindigkeitsvektors $v^i$ sind, wo

$$v^i = \frac{dx^i}{dl}. \tag{22}$$

Ferner bedeuten $e$ das elektrische Elementarquantum, $M$ und $m$ die Massen von Wasserstoffkern bzw. Elektron. Dabei gilt das obere Wertsystem für den Kern, das untere für das Elektron. Weiter ist

$$d\tau = \frac{1}{c}\sqrt{-ds^2}$$

das Differential der Eigenzeit.

Aus den Feldgleichungen folgen natürlich auf gewöhnliche Weise die Bewegungsgleichungen für materielle Teilchen und die Kontinuitätsgleichung. Die Rechnungen, die dazu führen, können von unserem Standpunkt aus einfach zusammengefaßt werden. Wie man leicht sieht, sind nämlich unsere Feldgleichungen mit den folgenden 14 Gleichungen äquivalent:

$$P^{ik} - \tfrac{1}{2}\gamma^{ik}P + \varkappa\,\Theta^{ik} = 0 \tag{23}$$

($i, k = 0, 1, 2, 3, 4$, aber nicht beide Null), wo die $P^{ik}$ die kontravarianten Komponenten des verjüngten fünfdimensionalen Krümmungstensors sind (den $R^{ik}$ entsprechend). Die in Frage stehenden Gleichungen folgen nun durch Divergenzbildung von (23). Hieraus folgt, daß sich die elektrischen Teilchen auf fünfdimensionalen geodätischen Linien bewegen, die den Bedingungen (19) und (20) genügen[1]. Wie man

[1]) Die speziellen Werte von $\frac{d\tau}{dl}$ sind natürlich in diesem Zusammenhang ohne Bedeutung. Wesentlich ist hier nur $\frac{d\tau}{dl} = \text{const.}$

sofort sieht, sind diese Bedingungen eben deshalb mit den Gleichungen der geodätischen Linien verträglich, weil $x^0$ in den $\gamma_{ik}$ nicht vorkommt.

Es muß hier daran erinnert werden, daß wohl keine genügenden Gründe für die exakte Gültigkeit der Einsteinschen Feldgleichungen vorliegen. Immerhin möchte es nicht ohne Interesse sein, daß sich sämtliche 14 Feldgleichungen in so einfacher Weise vom Standpunkt der Theorie von Kaluza zusammenfassen lassen.

§ 2. Die Wellengleichung der Quantentheorie. Wir gehen nun dazu über, die Theorie der stationären Zustände und die damit zusammenhängenden charakteristischen Abweichungen von der Mechanik, die in der neueren Quantentheorie zum Vorschein kommen, in Beziehung zu der fünfdimensionalen Relativitätstheorie zu bringen. Betrachten wir zu diesem Zweck die folgende Differentialgleichung, die sich auf unseren fünfdimensionalen Raum beziehen soll und als eine einfache Verallgemeinerung der Wellengleichung betrachtet werden kann:

$$\sum a^{ik}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^i \partial x^k} - \sum \begin{Bmatrix} i\,k \\ r \end{Bmatrix} \frac{\partial U}{\partial x^r}\right) = 0. \tag{24}$$

Hier bedeuten die $a^{ik}$ die kontravarianten Komponenten eines fünfdimensionalen symmetrischen Tensors, die gewisse Funktionen der Koordinaten sein sollen. Die Gleichung (24) besteht unabhängig vom Koordinatensystem.

Betrachten wir erst eine durch (24) bestimmte Wellenausbreitung, die dem Grenzfall der geometrischen Optik entspricht. Wir kommen dazu, wenn wir setzen:

$$u = A\, e^{i\omega\Phi} \tag{25}$$

und $\omega$ als so groß annehmen, daß in (24) nur die mit $\omega^2$ proportionalen Glieder berücksichtigt zu werden brauchen. Wir bekommen dann:

$$\sum a^{ik} \frac{\partial \Phi}{\partial x^i} \frac{\partial \Phi}{\partial x^k} = 0, \tag{26}$$

eine Gleichung, die der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung der Mechanik entspricht. Setzen wir

$$p_i = \frac{\partial \Phi}{\partial x^i}, \tag{27}$$

so können die Differentialgleichungen der Strahlen bekanntlich in der folgenden Hamiltonschen Form geschrieben werden:

$$\frac{d p_i}{-\dfrac{\partial H}{\partial x^i}} = \frac{d x^i}{\dfrac{\partial H}{\partial p_i}} = d\lambda, \tag{28}$$

wo
$$H = \frac{1}{2} \sum a^{ik} p_i p_k. \tag{29}$$

Aus (26) folgt noch
$$H = 0. \tag{30}$$

Eine andere Darstellung dieser Gleichungen, die der Lagrangeschen Form entspricht, ergibt sich durch den Umstand, daß die Strahlen als geodätische Nullinien der Differentialform:
$$\sum a_{ik} dx^i dx^k$$
betrachtet werden können, wo die $a_{ik}$ die zu den $a^{ik}$ reziproken Größen bedeuten, also
$$\sum a_{i\mu} a^{k\mu} = \delta_i^k = \begin{cases} 1, & i = k \\ 0, & i \neq k \end{cases}. \tag{31}$$

Setzen wir nun
$$\sum a_{ik} dx^i dx^k = \mu (d\vartheta)^2 + ds^2, \tag{32}$$
so können wir durch passende Wahl der Konstante $\mu$ erreichen, daß unsere Strahlengleichungen mit den Bewegungsgleichungen elektrischer Teilchen identisch werden. Setzen wir, um dies einzusehen:
$$L = \frac{1}{2} \mu \left(\frac{d\vartheta}{d\lambda}\right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{ds}{d\lambda}\right)^2, \tag{33}$$
so folgt
$$p_0 = \frac{\partial L}{\partial \frac{dx^0}{d\lambda}} = \mu \frac{d\vartheta}{d\lambda} \tag{34}$$
und
$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \frac{dx_i}{d\lambda}} = u_i \frac{d\tau}{d\lambda} + \beta p_0 \varphi_i \quad (i = 1, 2, 3, 4), \tag{35}$$
wo $u_1 \ldots u_4$ die kovarianten Komponenten des gewöhnlichen Geschwindigkeitsvektors bedeuten.

Die Strahlengleichungen lauten nun:
$$\frac{dp_0}{d\lambda} = 0, \tag{36 a}$$
$$\frac{dp_i}{d\lambda} = \frac{1}{2} \frac{\partial g_{\mu\nu}}{\partial x^i} \frac{dx^\mu}{d\lambda} \frac{dx^\nu}{d\lambda} + \beta p_0 \frac{\partial \varphi_\mu}{\partial x^i} \frac{dx^\mu}{d\lambda} \quad (i = 1, 2, 3, 4). \tag{36}$$

Aus
$$\mu\, d\vartheta^2 + ds^2 = \mu\, d\vartheta^2 - c^2 d\tau^2 = 0$$
ergibt sich
$$\mu \frac{d\vartheta}{d\tau} = c \sqrt{\mu}. \tag{37}$$

Da nach (34) und (36 a) $\frac{d\vartheta}{d\lambda}$ und also auch $\frac{d\tau}{d\lambda}$ konstant ist, können wir $\lambda$ so wählen, daß

$$\frac{d\tau}{d\lambda} = \begin{cases} M \text{ für den Wasserstoffkern,} \\ m \text{ für das Elektron.} \end{cases} \tag{38}$$

Ferner müssen wir, um zu den gewöhnlichen Bewegungsgleichungen zu gelangen, annehmen:

$$\beta p_0 = \begin{cases} +\frac{e}{c} \text{ für den Wasserstoffkern,} \\ -\frac{e}{c} \text{ für das Elektron.} \end{cases} \tag{39}$$

Aus (37) ergibt sich dann:

$$\mu = \begin{cases} \frac{e^2}{\beta^2 M^2 c^4} \text{ für den Wasserstoffkern,} \\ \frac{e^2}{\beta^2 m^2 c^4} \text{ für das Elektron.} \end{cases} \tag{40}$$

Die Gleichungen (35), (36) stimmen dann mit den gewöhnlichen Bewegungsgleichungen elektrischer Teilchen in Gravitationsfeldern und elektromagnetischen Feldern vollständig überein. Insbesondere sind die nach (35) definierten Größen $p_i$ identisch mit den auf gewöhnliche Weise definierten generalisierten Momenten, was für die folgenden Überlegungen wichtig ist. Da wir $\beta$ noch beliebig wählen können, wollen wir setzen:

$$\beta = \frac{e}{c}. \tag{41}$$

Es ergibt sich dann einfach:

$$p_0 = \begin{cases} +1 \text{ für den Wasserstoffkern,} \\ -1 \text{ für das Elektron,} \end{cases} \tag{39 a}$$

und

$$\mu = \begin{cases} \frac{1}{M^2 c^2} \text{ für den Wasserstoffkern,} \\ \frac{1}{m^2 c^2} \text{ für das Elektron.} \end{cases} \tag{40 a}$$

Wie man sieht, müssen wir in (37) für die Quadratwurzel das positive Zeichen im Falle des Kerns und das negative Zeichen im Falle des Elektrons wählen. Dies ist ja wenig befriedigend. Die Tatsache aber, daß man bei einem einzigen Werte von $\mu$ zwei verschiedene Klassen von Strahlen erhält, die sich gewissermaßen wie die positiven und negativen elektrischen Teilchen zueinander verhalten, könnte als ein Hin-

weis darauf angesehen werden, daß es vielleicht möglich ist, die Wellengleichung so abzuändern, daß sich die Bewegungsgleichungen beider Arten von Teilchen aus einem einzigen Wertsystem der Koeffizienten ergeben. Auf diese Frage wollen wir jetzt nicht weiter eingehen, sondern wir wollen dazu übergehen, die aus (32) folgende Wellengleichung im Falle des Elektrons etwas näher zu betrachten.

Da für das Elektron $p_0 = -1$ angenommen wurde, müssen wir nach (27) setzen:

$$\Phi = -x^0 + S(x^1, x^2, x^3, x^4). \tag{42}$$

Die Theorie von de Broglie ergibt sich nun, wenn wir die mit der Wellengleichung verträglichen, einem bestimmten Wert von $\omega$ entsprechenden stehenden Schwingungen aufsuchen, und dabei annehmen, daß die Wellenausbreitung nach den Gesetzen der geometrischen Optik vor sich geht. Dazu bedürfen wir des wohlbekannten Satzes von der Erhaltung der Phase, der sich sofort aus (28 und (30) ergibt. Es folgt nämlich:

$$\frac{d\Phi}{d\lambda} = \sum \frac{\partial \Phi}{\partial x^i}\frac{d x^i}{d\lambda} = \sum p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = 2H = 0. \tag{43}$$

Die Phase wird also von der Welle mitgeführt. Betrachten wir nun den einfachen Fall, wo sich $\Phi$ in zwei Teile spalten läßt, von denen der eine Teil nur von einer einzigen Koordinate, sagen wir $x$, abhängt, die mit der Zeit periodisch hin und her schwingt. Es wird dann eine stehende Schwingung möglich sein, die dadurch charakterisiert wird, daß eine in einem gewissen Augenblick durch (25) dargestellte harmonische Welle nach einer Periode von $x$ mit derjenigen Welle in Phase zusammentrifft, die sich aus derselben Lösung (25) durch Einsetzen der neuen Werte von $x^0$, $x^2$, $x^3$, $x^4$ ergibt. Wegen der Erhaltung der Phase ist die Bedingung dafür einfach:

$$\omega \oint p\, d x = n \cdot 2\pi, \tag{44}$$

wo $n$ eine ganze Zahl bedeutet. Setzen wir:

$$\omega = \frac{2\pi}{h}, \tag{45}$$

wo $h$ die Plancksche Konstante bedeutet, so ergibt sich also die gewöhnliche Quantenbedingung für eine separierbare Koordinate. Ähnliches gilt natürlich für ein beliebiges Periodizitätssystem. Die gewöhnliche Quantentheorie der Periodizitätssysteme entspricht also vollständig der Behandlung der Interferenzerscheinungen mittels der Annahme, daß

sich die Wellen nach den Gesetzen der geometrischen Optik ausbreiten. Es mag noch hervorgehoben werden, daß wegen (42) die Beziehungen (44), (45) bei den Koordinatentransformationen (2) invariant bleiben.

Betrachten wir nun auch die Gleichung (24) in dem Falle, wo $\omega$ nicht so groß ist, daß wir nur die in $\omega$ quadratischen Glieder zu berücksichtigen brauchen. Wir beschränken uns dabei auf den einfachen Fall eines elektrostatischen Feldes. Dann haben wir in kartesischen Koordinaten:

$$\left.\begin{aligned} d\vartheta &= dx^0 - eV\,dt, \\ ds^2 &= dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2. \end{aligned}\right\} \tag{46}$$

Also ergibt sich:

$$H = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{1}{2c^2}(p_t + eVp_0)^2 + \frac{m^2c^2}{2}p_0^2. \tag{47}$$

In der Gleichung (24) können wir nun die mit $\left\{ {ik \atop r} \right\}$ proportionalen Größen vernachlässigen, denn die Dreiindizessymbole sind in diesem Falle nach (17) kleine mit der Gravitationskonstante $\varkappa$ proportionale Größen. Wir bekommen also[1]):

$$\varDelta U - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} - \frac{2eV}{c^2}\frac{\partial^2 U}{\partial t\,\partial x^0} + \left(m^2c^2 - \frac{e^2V^2}{c^2}\right)\frac{\partial^2 U}{\partial x^{0\,2}} = 0. \tag{48}$$

Für $U$ können wir, da $V$ nur von $x, y, z$ abhängt, in Übereinstimmung mit (42) und (45) ansetzen:

$$U = e^{-2\pi i\left(\frac{x^0}{h} - \nu t\right)}\,\psi(x, y, z). \tag{49}$$

Dies in (48) eingeführt, ergibt:

$$\varDelta\psi + \frac{4\pi^2}{c^2h^2}\left[(h\nu - eV)^2 - m^2c^4\right]\psi = 0. \tag{50}$$

Setzen wir noch:

$$h\nu = mc^2 + E, \tag{51}$$

so bekommen wir die von Schrödinger[2]) gegebene Gleichung, deren stehende Schwingungen bekanntlich Werten von $E$ entsprechen, die mit

[1]) Außer durch das Auftreten von $x^0$, das ja für die Anwendungen unwesentlich ist, unterscheidet sich diese Gleichung von der Schrödingerschen Gleichung durch die Art, in welcher in (48) die Zeit auftritt. Als eine Stütze für diese Form der Quantengleichung kann angeführt werden, daß dieselbe in dem Fall, wo $V$ harmonisch von der Zeit abhängt, wie man durch eine einfache Störungsrechnung zeigen kann, Lösungen besitzt, die sich in ähnlicher Weise zu der Dispersionstheorie von Kramers verhalten wie die Schrödingerschen Lösungen zu der Quantentheorie der Spektrallinien. Diese Bemerkung verdanke ich Dr. W. Heisenberg.

[2]) Schrödinger, l. c.

den aus der Heisenbergschen Quantentheorie berechneten Energiewerten identisch sind. Wie man sieht, ist $E$ in dem Grenzfall der geometrischen Optik gleich der auf gewöhnliche Weise definierten mechanischen Energie. Die Frequenzbedingung besagt, wie Schrödinger hervorgehoben hat, nach (51), daß die zu dem System gehörenden Lichtfrequenzen den aus den verschiedenen Werten der Frequenz $\nu$ gebildeten Differenzen gleich sind.

§ 3. Schlußbemerkungen. Wie die Arbeiten von de Broglie sind obenstehende Überlegungen aus dem Bestreben entstanden, die Analogie zwischen Mechanik und Optik, die in der Hamiltonschen Methode zum Vorschein kommt, für ein tieferes Verständnis der Quantenerscheinungen auszunutzen. Daß dieser Analogie ein reeller physikalischer Sinn zukommt, scheint ja die Ähnlichkeit der Bedingungen für die stationären Zustände von Atomsystemen mit den Interferenzerscheinungen der Optik anzudeuten. Nun stehen bekanntlich Begriffe wie Punktladung und materieller Punkt schon der klassischen Feldphysik fremd gegenüber. Auch wurde ja öfters die Hypothese ausgesprochen, daß die materiellen Teilchen als spezielle Lösungen der Feldgleichungen aufzufassen sind, welche das Gravitationsfeld und das elektromagnetische Feld bestimmen. Es liegt nahe, die genannte Analogie zu dieser Vorstellung in Beziehung zu bringen. Denn nach dieser Hypothese ist es ja nicht so befremdend, daß die Bewegung der materiellen Teilchen Ähnlichkeiten aufweist mit der Ausbreitung von Wellen. Die in Rede stehende Analogie ist jedoch unvollständig, solange man eine Wellenausbreitung in einem Raum von nur vier Dimensionen betrachtet. Dies kommt schon in der variablen Geschwindigkeit der materiellen Teilchen zum Vorschein. Denkt man sich aber die beobachtete Bewegung als eine Art Projektion auf den Zeitraum von einer Wellenausbreitung, die in einem Raum von fünf Dimensionen stattfindet, so läßt sich, wie wir sahen, die Analogie vollständig machen. Mathematisch ausgedrückt heißt dies, daß die Hamilton-Jacobische Gleichung nicht als Charakteristikengleichung einer vierdimensionalen, wohl aber einer fünfdimensionalen Wellengleichung aufgefaßt werden kann. In dieser Weise wird man zu der Theorie von Kaluza geführt.

Obwohl die Einführung einer fünften Dimension in unsere physikalischen Betrachtungen von vornherein befremdend sein mag, wird eine radikale Modifikation der den Feldgleichungen zugrunde gelegten Geometrie doch wieder in ganz anderer Weise durch die Quantentheorie nahegelegt. Denn es ist bekanntlich immer weniger wahrscheinlich

geworden, daß die Quantenerscheinungen eine einheitliche raumzeitliche Beschreibung zulassen, wogegen die Möglichkeit, diese Erscheinungen durch ein System von fünfdimensionalen Feldgleichungen darzustellen, wohl nicht von vornherein auszuschließen ist [1]). Ob hinter diesen Andeutungen von Möglichkeiten etwas Wirkliches besteht, muß natürlich die Zukunft entscheiden. Jedenfalls muß betont werden, daß die in dieser Note versuchte Behandlungsweise, sowohl was die Feldgleichungen als auch die Theorie der stationären Zustände betrifft, als ganz provisorisch zu betrachten ist. Dies kommt wohl besonders in der auf S. 898 erwähnten schematischen Behandlungsweise der Materie zum Vorschein, sowie in dem Umstand, daß die zwei Arten von elektrischen Teilchen durch verschiedene Gleichungen vom Schrödingerschen Typus behandelt werden. Auch wird die Frage ganz offen gelassen, ob man sich bei der Beschreibung der physikalischen Vorgänge mit den 14 Potentialen begnügen kann, oder ob die Schrödingersche Methode die Einführung einer neuen Zustandsgröße bedeutet.

Mit den in dieser Note mitgeteilten Überlegungen habe ich mich sowohl in dem Physikalischen Institut der University of Michigan, Ann Arbor, wie in dem hiesigen Institut für theoretische Physik beschäftigt. Ich möchte auch an dieser Stelle Prof. H. M. Randall und Prof. N. Bohr meinen wärmsten Dank aussprechen.

---

[1]) Bemerkungen dieser Art, die Prof. Bohr bei mehreren Gelegenheiten gemacht hat, haben einen entschiedenen Einfluß auf das Entstehen der vorliegenden Note gehabt.

# Über die Bestimmung von dielektrischen Verlusten in Isoliermaterialien.

Von **G. Nyman** in Skövde (Schweden).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Mai 1926.)

In den letzten Jahren ist die Aufgabe, die dielektrischen Verluste von Probestücken und von fertigen Konstruktionsteilen aus Isoliermaterial unter verschiedenen Verhältnissen schnell und leicht zu bestimmen, besonders aktuell geworden. Eine solche Untersuchung wird gewöhnlich nach einer Brückenmethode oder nach der direkten Wattmetermethode ausgeführt. Die erstere Methode gibt im allgemeinen etwas genauere Resultate und hat auch den Vorteil, mit den gewöhnlich verfügbaren Normalinstrumenten durchgeführt werden zu können. Die Hauptvorteile der letzteren Methode sind ihre Schnelligkeit und Einfachheit. Sie fordert indessen für praktische Zwecke ein Wattmeter für so hohe Spannungen und niedrige Stromstärken, wie es gegenwärtig im Handel kaum zu bekommen ist. Mit solch einem Wattmeter habe ich sehr gute Ergebnisse erhalten. Über seine Theorie, Konstruktion und Verwendungsmöglichkeiten möge im folgenden kurz berichtet werden.

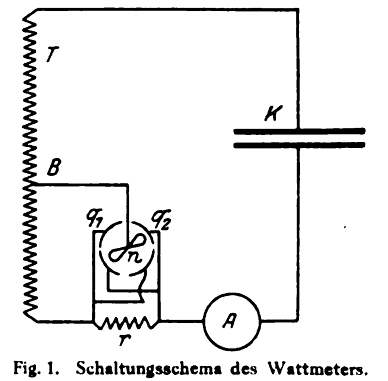


Fig. 1. Schaltungsschema des Wattmeters.

Die Theorie. Das elektrostatische Wattmeter ist ein gewöhnliches Quadrantenelektrometer, welches in der Weise geschaltet wird, daß die Spannung zwischen der Nadel und dem einen Quadranten — welche Spannung von anderer und größerer Ordnung als die eben erwähnten sein soll — der Spannung proportional ist, die zusammen mit der Stromstärke den gesuchten Effekt gibt. Ein Beispiel solcher Schaltung zeigt Fig. 1. $T$ ist die Sekundärwicklung eines Transformators, $K$ ein Kondensator (eine Probe), dessen Verluste gemessen werden sollen, $r$ ein Widerstand und $A$ ein Amperemeter. Die Quadranten $q_1$ und $q_2$ des Wattmeters sind mit den Endpunkten des Widerstandes und seine Nadel mit einem Punkte $B$ der Transformatorwicklung $T$ verbunden.

Ich führe folgende Bezeichnungen ein: Es sei

$E\,d$ die Transformatorspannung.

$n\,.\,E\,d$ die Spannung zwischen dem Punkte $B$ und dem unteren Punkte der Transformatorwicklung.

$J\,d$ die Stromstärke.

$C_1\,d$ die Kapazität zwischen $n$ und $q_1$,

$C_2\,d$ " " " " $q_2$.

$\alpha$ der Ausschlagswinkel der Nadel.

$K$ die Drehungskonstante der Aufhängung, d. h. $K\alpha$ das Drehungsmoment.

Die Spannungs- und Strombezeichnungen beziehen sich auf Momentenwerte.

Die Gleichgewichtsgleichung des Elektrometers wird in diesem Falle

$$(n\,.\,E)^2 \frac{d\,C_2}{d\,\alpha} - (n\,.\,E - J\,.\,r)^2 \frac{d\,C_1}{d\,\alpha} = K\,.\,\alpha. \tag{1}$$

Wenn das Elektrometer mit symmetrischen Quadranten versehen ist, soll

$$\frac{d\,C_1}{d\,\alpha} \text{ gleich } \frac{d\,C_2}{d\,\alpha} \text{ sein.}$$

Beim Kalibrieren zeigte sich, daß dies mit dem von mir verwandten Wattmeter nicht genau der Fall war. Doch konnte hierfür leicht eine Korrektion eingeführt werden. Näher hierauf einzugehen, würde zu weit führen.

Setzt man $\frac{d\,C_1}{d\,\alpha} = \frac{d\,C_2}{d\,\alpha} = C$, so bekommt man

$$(n\,.\,E)^2 - (n\,.\,E - J\,.\,r)^2 = \frac{K\,.\,\alpha}{C}, \tag{2a}$$

was man leicht, wie folgt, umschreiben kann:

$$(n\,.\,E + n\,E - J\,.\,r)\,(n\,.\,E - n\,.\,E + J\,.\,r) = \frac{K\,.\,\alpha}{C} \tag{2b}$$

$$(E - J\,.\,r)\,.\,J + \frac{2\,n - 1}{2\,n}\,.\,J^2\,.\,r = \frac{K\,.\,\alpha}{2\,n\,.\,C\,.\,r}. \tag{2c}$$

Das zweite Glied der linken Seite ist in der Regel, im Vergleich mit dem ersten, klein. Außerdem finden wir leicht, daß es ganz verschwindet, wenn wir $n = \frac{1}{2}$ setzen, d. h. die Nadel an die Mitte der Wicklung $T$ anschließen. Dann kann die Gleichung geschrieben werden:

$$(E - J\,.\,r)\,.\,J = \frac{K\,.\,\alpha}{C\,.\,r}. \tag{3}$$

$(E - J.r)$ ist hier die Spannung des Kondensators (der Probe), $J$ die Stromstärke desselben, $\alpha$ der Ausschlag und $\frac{K}{C.r}$ eine Konstante. Das Instrument mißt auf solche Weise genau den im Kondensator verbrauchten Effekt, bei periodischem Verlauf den mittleren Effekt.

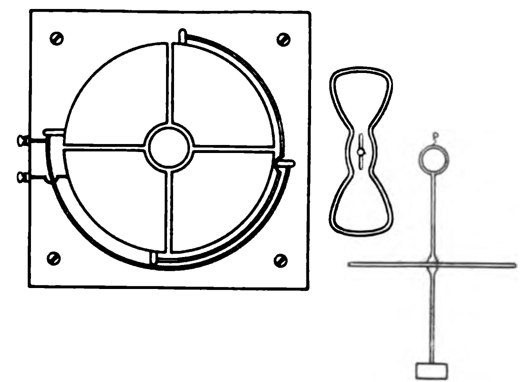


Fig. 2. Das Wattmeter auseinandergenommen.

Die Konstruktion. Bei der Ausführung des Wattmeters ist es nicht nötig, ein Präzisionsinstrument zu konstruieren, sondern vor allem mit einfachen Mitteln ein Instrument mit für praktische Bedürfnisse genügender Genauigkeit herzustellen. Betreffs elektrischer Festigkeit kann verlangt werden, daß das Instrument eine Wechselspannung (effektiv) von 15 kV zwischen der Nadel und den Quadranten aushalten kann. Die Nadel ist zwischen zwei oberen und zwei unteren Quadrantpaaren aufgehängt, wodurch man Symmetrie erhält, ohne daß ein genaues paralleles Einrichten nötig wird. Man braucht dabei keine Schrauben für das Feineinstellen der Quadranten zu verwenden.

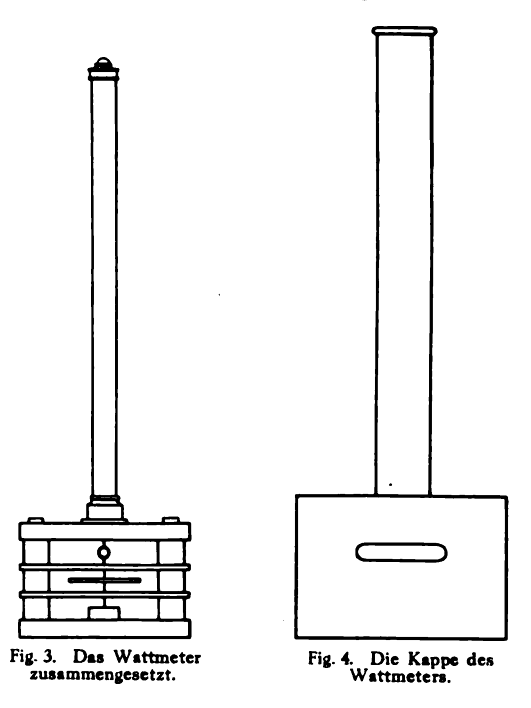


Fig. 3. Das Wattmeter zusammengesetzt.

Fig. 4. Die Kappe des Wattmeters.

Die Einzelheiten der Konstruktion gehen übrigens aus Fig. 2, 3 u. 4 hervor, welche das Instrument auseinandergenommen bzw. zusammengesetzt zeigen.

Die Quadranten bestehen aus Stanniolblättern, auf Spiegelglasscheiben geklebt, welche nebst einem Paare Marmorscheiben von Fiberbolzen mit Abstandstücken aus Ebonit zusammengehalten werden und das Gerippe des Instruments bilden. Die Entfernung zwischen den Quadrantpaaren ist etwa 30 mm.

Die Nadel wird aus Phosphorbronzeblech mit einem Beschlage aus Aluminium und mit einem Krümmungsradius von 2 mm hergestellt, teils der größeren Festigkeit halber, teils um Koronabildung zu verhindern. Die Nadel ist an einem 1 m langen, 0,1 mm dicken Platindraht aufgehängt, welcher in seiner ganzen Länge von einem inwendig versilberten Glasrohr umgeben ist, dessen Belegung auf demselben Potential wie der Draht gehalten wird (ebenfalls um Koronabildung zu verhindern). Bei der Benutzuug des Apparates wird dies Rohr mit einem äußeren Metallrohr vom Erdpotential umgeben, auch die übrigen Teile des Apparates sind durch eine Kappe geschützt, alles um störende Einflüsse abzuschirmen. Die strom- und spannungsführenden und die zum Abschirmen erforderlichen Teile ausgenommen, hat das Instrument keine Metallteile.

Die Verwendung. Das Ablesen geschieht mittels Spiegels und Skale, und die Konstante $K$ des Instruments, definiert nach der Gleichung

$$K s = (E - J \cdot r) \cdot J r$$

ist bei einem Skalenabstand von 2,5 m etwa 40. In dieser Gleichung ist $s$ der Ausschlag in Millimeter und die übrigen Bezeichnungen sind die benutzten. Bei $r = 50\,000\,\Omega$ wird die Wattzahl der untersuchten Probe 0,0008 mal dem Ausschlag in Millimeter. Durch Veränderung des Widerstandes $r$, was ohne Schwierigkeit innerhalb weiter Grenzen geschehen kann, können die Verluste in Probestücken von allen in der Praxis vorkommenden Abmessungen und Ausführungen sowohl bei hohen als auch bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen mit für praktische Bedürfnisse völlig genügender Genauigkeit gemessen werden. Besonders für die Untersuchung fertiger Konstruktionsteile verschiedener Apparate kann das Instrument eine ausgedehnte Verwendung finden.

---

# Eine Schwierigkeit für die Theorie des Kreiselelektrons.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

Die Theorie von Goudsmit und Uhlenbeck liefert erheblich zu große Werte für die Abschirmungszahlen der Röntgenspektren.

Die Rechnungen von Goudsmit und Uhlenbeck [1]), Bichowsky und Urey [2]), Heisenberg und Jordan [3]) lehren, daß die Dublettgrößen der Spektren von H und $He^+$, sowie der Röntgenspektren in erster Näherung richtig herauskommen, wenn man dem Elektron einen Drehimpuls und ein magnetisches Moment von geeigneter Größe zuschreibt. Unter Anwendung der Quantenmechanik erhalten Heisenberg und Jordan die mit Sommerfelds relativistischer Theorie übereinstimmende Formel:

$$\Delta \nu = R \alpha^2 \frac{Z^4}{n^3 k (k-1)} + \cdots \tag{1}$$

In dieser Formel ist aber nur ein kleiner Teil der empirischen Aussagen der Röntgenspektroskopie enthalten. Die Röntgendubletts werden bekanntlich sehr genau durch eine Formel von folgendem Typus dargestellt:

$$\Delta \nu = R \left[\frac{1}{n^3 k (k-1)} \cdot \alpha^2 (Z - s_0)^4 + \Gamma_1 (n, k) \cdot \alpha^4 (Z - s_1)^6 + \Gamma_2 (n, k) \cdot \alpha^6 (Z - s_2)^8 + \cdots \right].$$

Die Abschirmungszahlen $s_0$ und die Koeffizienten $\Gamma_1$ sind bei mehreren Dubletts sehr genau bekannt und stimmen hinreichend überein mit den aus der relativistischen Theorie berechneten Werten [4]). Natürlich stehen wir nach wie vor auf den Standpunkt, daß jene relativistische Berechnung in sich inkonsequent ist; die Theorie des Kreiselelektrons besitzt zweifellos viele prinzipielle Vorzüge. Man muß aber von ihr verlangen, daß sie für die Zahlen $s_0$ und $\Gamma_1$ die gleichen oder doch nahezu die gleichen Werte liefert wie die frühere Rechnung. Leider können wir hier zeigen, daß die Theorie diese Forderung nicht erfüllt, wenigstens was die Abschirmungszahl $s_0$ anbelangt. Zwar rechnen wir nicht mit der Quanten-

---

1) G. E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925.

2) F. R. Bichowsky und H. C. Urey, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 80, 1926.

3) W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

4) A. Sommerfeld, Ber. Münchner Akad. 1916, S. 470; G. Wentzel, Ann. d. Phys. **76**, 803, 1925 und ZS. f. Phys. **33**, 849, 1926.

mechanik, sondern mit der klassischen Störungstheorie; doch ist die Diskrepanz zwischen berechneten und empirischen Werten zu groß, als daß sie ganz dieser Vernachlässigung zur Last gelegt werden könnte. Doch möge zunächst der Gang der Rechnung skizziert werden.

Wir betrachten eine Elektronenbahn $n_k$, welche eine „Elektronenschale" durchsetzt; letztere idealisieren wir (wie schon früher) durch eine homogene Oberflächenladung vom Betrage $-z e = -2 m^2 e$ auf einer Kugel vom Radius $\varrho = a_0 m^2/Z$, die Kernladung sei $Ze$. In der ungestörten Bewegung sehen wir von dem magnetischen Moment des Elektrons ab und können also die Bahn durch die bekannten Formeln beschreiben:

$$\left.\begin{aligned} r &= a_0 \frac{k^2}{Z} \frac{1}{1-\varepsilon\cos\varphi} = a_0 \frac{n^2}{Z}(1+\varepsilon\cos u) \\ t &= \frac{1}{4\pi R}\frac{n^3}{Z^2}(u+\varepsilon\sin u) \end{aligned}\right\} \text{für } r \leqq \varrho.$$

$$\left.\begin{aligned} r &= a_0 \frac{k^2}{Z-z} \frac{1}{1-\varepsilon\cos\varphi} = a_0 \frac{n^2}{Z-z}(1+\varepsilon\cos u) \\ t &= \frac{1}{4\pi R}\frac{n^3}{(Z-z)^2}\cdot(u+\varepsilon\sin u) \end{aligned}\right\} \text{für } r \geqq \varrho.$$

$$\varepsilon = \sqrt{1-\frac{k^2}{n^2}}.$$

Wir fügen nun als Störungsfunktion die Energie

$$\Phi = \frac{1}{c}(\mu[\mathfrak{v}\mathfrak{E}])$$

hinzu, die von der Bewegung des magnetischen Momentes $\mu$ gegen das elektrostatische Feld $\mathfrak{E}$ herrührt. Da $\mu$ parallel zu $[\mathfrak{v}\mathfrak{E}]$ steht, und zwar einmal gleich-, einmal entgegengerichtet, ist offenbar

$$\varDelta\nu = \frac{\varDelta\overline{\Phi}}{h} = \text{const.}\,\overline{[\mathfrak{v}\mathfrak{E}]},$$

und da ferner die Tangentialkomponente der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ proportional $k/r$ ist:

$$\varDelta\nu = \text{const}\cdot k\cdot\overline{\frac{|\mathfrak{E}|}{r}} = \text{const}\cdot k\cdot\frac{\int\limits_{r<\varrho} dt\,\frac{Z}{r^3} + \int\limits_{r>\varrho} dt\,\frac{Z-z}{r^3}}{\int dt}$$

$$= \text{const}\cdot\frac{1}{n^3 k^2}\cdot\frac{Z^2\{\pi-(\varphi_1-\varepsilon\sin\varphi_1)\} + (Z-z)^2\{\varphi_2-\varepsilon\sin\varphi_2\}}{Z^{-2}\{\pi-(u_1+\varepsilon\sin u_1)\} + (Z-z)^{-2}\{u_2+\varepsilon\sin u_2\}},$$

wo

$$Z(1 - \varepsilon \cos \varphi_1) = (Z - z)(1 - \varepsilon \cos \varphi_2) = \frac{a_0 k^2}{\varrho},$$

$$\frac{1}{Z}(1 + \varepsilon \cos u_1) = \frac{1}{Z - z}(1 + \varepsilon \cos u_2) = \frac{\varrho}{a_0 n^2}.$$

Entwickelt man hier nach Potenzen von $z/Z$, so folgt:

$$\Delta \nu = \mathrm{const} \cdot \frac{Z^4}{n^3 k^2} \left\{ 1 - \frac{z}{Z} \cdot \frac{1}{\pi} \left[ 2(\varphi_1 - \varepsilon \cos \varphi_1) + 2(u_1 + \varepsilon \sin u_1) - \frac{(1 - \varepsilon \cos \varphi_1)^2}{\varepsilon \sin \varphi_1} + \frac{(1 + \varepsilon \cos u_1)^2}{\varepsilon \sin u_1} \right] + \cdots \right\},$$

oder

$$\Delta \nu = \mathrm{const} \frac{(Z - s_0)^4}{n^3 k^2} + \cdots, \tag{2}$$

wo

$$\left. \begin{aligned} s_0 = \frac{z}{2\pi} \Big[ (\varphi_1 - \varepsilon \sin \varphi_1) + (u_1 + \varepsilon \sin u_1) \\ - \frac{1}{2} \frac{(1 - \varepsilon \cos \varphi_1)^2}{\varepsilon \sin \varphi_1} + \frac{1}{2} \frac{(1 + \varepsilon \cos u_1)^2}{\varepsilon \sin u_1} \Big], \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

$$\cos \varphi_1 = \frac{1 - \frac{k^2}{m^2}}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}}, \quad \cos u_1 = \frac{\frac{m^2}{n^2} - 1}{\sqrt{1 - \frac{k^2}{n^2}}}, \quad z = 2\, m^2.$$

Durchdringt die Bahn mehrere Schalen, so addieren sich deren einzelne Beiträge in $s_0$. Innere Schalen tragen natürlich mit ihrer vollen Ladung bei, äußere Schalen überhaupt nicht.

Nach obiger Formel haben wir die Zahlen $s_0$ für die am genauesten bekannten Röntgendubletts berechnet und die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

| Dublett | $L_{22} L_{21}$ | $M_{22} M_{21}$ | $M_{33} M_{32}$ | $N_{22} N_{21}$ |
|---|---|---|---|---|
| $n$ | 2 | 3 | 3 | 4 |
| $k$ | $^3/_2$ | $^3/_2$ | $^5/_2$ | $^3/_2$ |
| $s_0$ $m = 1$ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| $m = 2$ | 3,8 | 4,0 | 8 | 4,1 |
| $m = 3$ | — | 8,7 | 8,7 | 8,9 |
| $m = 4$ | — | — | — | 15,5 |
| $\Sigma s_0$ | 5,8 | 14,7 | 18,7 | 30,5 |
| exp. | 3,50 ± 0,02 | 8,4 ± 0,2 | 13,0 ± 0,3 | 17,0 ± 0,8 |

Wie man sieht, kommen die theoretischen Werte $\Sigma s_0$ bedeutend zu hoch heraus.

Rechnet man nicht nach der klassischen, sondern nach der Heisenbergschen Quantenmechanik, so modifiziert sich der Faktor $1/k^2$ in (2) zu $1/k^2 - \frac{1}{4}$ [1]). Der Ausdruck (3) für $s_0$ wird sich vermutlich gleichfalls etwas ändern, aber doch wohl schwerlich um 50 bis 100 Proz., was nach Ausweis der Tabelle notwendig wäre, um die Übereinstimmung mit der Erfahrung herzustellen. Insbesondere müßte auch die Übereinstimmung bei größeren Quantenzahlen $n$, $k$ besser werden, was keineswegs der Fall ist.

Es ist schwer, einen plausiblen Grund zur Aufklärung der Diskrepanz zu finden. Ist vielleicht der Potentialansatz für die Kugelschalen in der Quantenmechanik nicht geeignet, die Wechselwirkung zwischen Elektron und Schale in erster Näherung zu beschreiben? Oder ist das Modell des Kreiselelektrons noch nicht ausreichend, um alle Feinheiten der spektroskopischen Erfahrung wiederzugeben?

München, Institut für theoretische Physik, Mai 1926.

---

[1]) Der Unterschied gegen Gleichung (1) beruht darauf, daß wir dort $k$ ganzzahlig, hier halbzahlig normiert haben.

# Über die Jacobischen Transformationen der Quantenmechanik.

Von **F. London** in Stuttgart.

(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

**Die Jacobische Darstellung der kanonischen Transformationen läßt sich auf die Quantenmechanik übertragen. Die Transformation auf Winkelvariable bedeutet dann die Auflösung des quantenmechanischen Hauptachsenproblems und zugleich die Bestimmung der Intensitäten. Es stellt sich hierbei ein merkwürdiger Zusammenhang heraus, der zwischen den „nichtbeobachtbaren" Umlauffrequenzen und den Sprungfrequenzen besteht.**

Die bisherige formale Ausgestaltung der Quantenmechanik, wie wir sie den Arbeiten von Heisenberg, Born, Jordan und Dirac [1] [2] [3] [4] verdanken, beschränkt sich auf die Behandlung von Librationskoordinaten [5]. Sie steht damit in charakteristischem Gegensatz zur „klassischen" Quantentheorie, welche mit ihrer Auszeichnung der Winkelvariablen prinzipiell eine Theorie der Rotationsbewegung war. Zweifellos prägt sich in diesem Dualismus ein wesentlicher Zug der beiden Theorien aus: Der Oszillator ist für die Matrizenmechanik in entsprechender Weise Prototyp, wie man in der alten Theorie alle Bewegungen durch kanonische Transformation auf zyklische Bewegungen zurückzuführen suchte. Gleichwohl wird es von Interesse sein zu untersuchen, welche Bedeutung die Transformation auf Winkelvariable für die Lösungstheorie der Quantenmechanik hat. Dazu wird es zunächst erforderlich sein, gewisse scheinbare Widersprüche aufzuklären, welche bei der Anwendung der Winkelvariablen auftreten.

§ 1. Verallgemeinerte Quantenbedingung. Die Quantenbedingung [6]

$$pq - qp = \frac{h}{i} \cdot 1, \tag{1}$$

---

[1] W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925.

[2] M. Born und P. Jordan, ebenda **34**, 858, 1925.

[3] M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, ebenda **35**, 557, 1926.

[4] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 642, 1925.

[5] In einer neuen Arbeit [Proc. Roy. Soc. (A) **110**, 561, März 1926] entwickelt Dirac bereits die Grundzüge einer Theorie der Winkelvariablen. Er benutzt dort eine unserer verallgemeinerten Quantenbedingung äquivalente Relation [l. c. Gleichung (6)]. Wir zitieren diese Arbeiten unter l. c. [1]), [2]), [3]), [4]), [5]).

[6] Wir bezeichnen wie Dirac mit $h$ das $1/2\pi$-fache der Planckschen Konstanten.

d. h. die Bedingung für kanonische Zuordnung wird unerfüllbar, wenn die $\boldsymbol{p}$, wie im Falle der Wirkungsvariablen $\boldsymbol{J}$, zeitlich konstant, d. h. Diagonalmatrizen sind. Es gibt — wie im übrigen vorauszusehen — keine Lagekoordinatenmatrix $\boldsymbol{w}$, so daß $\boldsymbol{J}\boldsymbol{w} - \boldsymbol{w}\boldsymbol{J}$ eine von Null verschiedene Diagonalmatrix ist. Wir werden deshalb die Quantenbedingung (1) durch eine allgemeinere ersetzen, welche im Gültigkeitsbereich von (1) mit (1) äquivalent ist, und darüber hinaus im Bereich der Winkelvariablen nicht ausartet.

Wir definieren folgende Matrizenfunktion:

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q}) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\boldsymbol{q}^s}{s!}. \tag{2}$$

Wir nehmen an, daß sich die Konvergenzfragen nachträglich für den Umfang unserer Anwendungen werden erledigen lassen. Im Falle des Oszillators ist $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})$ beispielsweise konvergent.

Wegen (1) genügt $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})$ der „Differentialgleichung" der Exponentialfunktion:

$$\frac{h}{i} \cdot \boldsymbol{E}(\boldsymbol{q}) = \boldsymbol{p}\,\boldsymbol{E}(\boldsymbol{q}) - \boldsymbol{E}(\boldsymbol{q})\,\boldsymbol{p} \quad \left(\text{nämlich} \equiv \frac{h}{i} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial \boldsymbol{q}}\right) \tag{3}$$

oder allgemeiner:

$$n h . \boldsymbol{E}(i n \boldsymbol{q}) = \boldsymbol{p}\,\boldsymbol{E}(i n \boldsymbol{q}) - \boldsymbol{E}(i n \boldsymbol{q})\,\boldsymbol{p}. \tag{3'}$$

Diese Gleichung behält auch für zeitlich konstantes $\boldsymbol{p} = J_{kk}$ ihren Sinn, in welchem Falle sie von der Matrix[1]) $\boldsymbol{E}$ unabhängig wird. Man erhält:

$$h . E_{kl}(i w) = (J_{kk} - J_{ll})\, E_{kl}(i w). \tag{3a}$$

Sollen alle $J_{kk}$ eindeutig und voneinander verschieden sein, so kann es zu jedem $k$ nur je einen Index $l$ geben, für den $E_{kl} \neq 0$ ist. Wir werden sehen [Gleichung (9)], daß in der üblichen Bezeichnungsweise dieses $k$ mit $k - 1$ zu beziffern ist. Wir erhalten so:

$$J_{kk} - J_{k-1,\,k-1} = h \quad \text{oder} \quad J_{kk} = k . h + \text{Const.} \tag{3b}$$

Gleichung (3) führt also zur alten Quantenbedingung der Wirkungsvariablen. Da aus (3) oder richtiger aus (3') rückwärts für $\boldsymbol{p} \neq$ Diagonalmatrix die Quantenbedingung (1) folgt (man bilde $\lim n \to 0$), so ist (3') eine Verallgemeinerung von (1), wie wir sie suchen. Zugleich aber

[1]) Wir postulieren also, daß hier, wo wir $\boldsymbol{w}$ nicht kennen, $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{w})$ eine Matrix ist, und suchen dieser Forderung zu genügen; für $\boldsymbol{w}$ selbst ist das nicht möglich, ohne sich in Widersinn zu verwickeln.

entnehmen wir (3') eine Aussage über die von Null verschiedenen Komponenten von $E(inw)$: Ersichtlich muß im Falle der Winkelvariablen $w$ die Matrix $E(inw)$ aus einer Parallelen zur Hauptdiagonalen im Abstand $n$ bestehen. Sie ist keine Hermitesche Matrix.

Entsprechend wie (1) in bekannter Weise eine Darstellung der Differentialquotienten gestattet, führt die Vertauschungsregel (3') zu einer Darstellung von Differenzenquotienten. Man beweist leicht[1]) durch vollständige Induktion:

$$\left.\begin{aligned} F(p)E(niq) - E(niq)F(p) &= E(niq)\cdot\left[F(p+nh) - F(p)\right], \\ &= \left[F(p) - F(p-nh)\right].E(niq), \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

welche Relation im übrigen beim Limes $n \to 0$ in die bekannte Darstellung des Differentialquotienten übergeht.

Man kann (4) als eine kanonische Transformation auffassen. Denn es ist offenbar $E(niq) = E^n(iq)$. Für Winkelvariable kann man also statt (4) auch schreiben:

$$E^{-n}(iw)F(J)E^n(iw) = F(J+nh). \quad (4a)$$

Diese Transformation bedeutet eine Verschiebung der Diagonalmatrix $F(J)$ um $n$ Einheiten in Richtung der Hauptdiagonalen. Wir werden ihre Bedeutung für die quantenmechanischen Abweichungen später erkennen.

§ 2. Matrizenintegration. Die Integration, d. h. die Umkehrung der Differentiation einer Matrizenfunktion, ist nicht eindeutig, wie einfache Beispiele zeigen. So ist $\int p^2 q\,\partial q = \frac{p^2 q^2}{2}$ aber auch z. B. $= q p^2 q - \frac{q^2 p^2}{2}$. Indes sieht man, daß alle diese verschiedenen Integrale sich nur um eine additive Konstante (hinsichtlich $q$) unterscheiden können: Anderenfalls gäbe es eine von einer Konstanten verschiedene Matrixfunktion, deren Ableitung gleich Null ist; das aber ist nicht der Fall.

Man kann in Analogie zu der Darstellung der Ableitungen durch Differenzen kommutierter Produkte auch für das Integral eine entsprechende Form angeben; allerdings hat sie die Gestalt einer Reihenentwicklung:

$$\frac{i}{h}\int F(p)\,\partial p = Fq^{-1} + qFq^{-2} + q^2Fq^{-3} + q^3Fq^{-4} + \cdots \quad (5)$$

---

[1]) Vgl. Dirac, l. c.[5]).

Diese Darstellung hat gewisse formale Vorteile; sie kann z. B. dazu dienen, eine unendliche Reihe zu summieren.

§ 3. Umlauf und Sprungfrequenzen. Aus den kanonischen Differentialgleichungen folgt in bekannter Weise die Bohrsche Frequenzbedingung:

$$\dot{q}_{ik} = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{ik} = \frac{i}{h}(Hq - qH)_{ik} = i\, q_{ik} \frac{H_{ii} - H_{kk}}{h} = q_{ik}\, i\, \nu_{\text{quant}_{ik}}. \quad (6)$$

Diese Gleichungen gelten für alle kanonischen Variablen.

Seien nun die $p$, $q$ auf Winkelvariable $J$, $w$ kanonisch transformiert, sei also insbesondere $H$ Funktion der Impulse $J$ allein, so ergeben die kanonischen Differentialgleichungen

$$\dot{J} = -\frac{\partial H}{\partial w} = 0. \quad (7\,a)$$

Die Impulse sind zeitlich konstant. Sie sind im übrigen durch die Quantenbedingung (3) bzw. (3 b) als „Indexmatrizen" charakterisiert. Bis auf eine additive Konstante ist

$$\frac{1}{h} J = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 5 & \dots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}.$$

Jede Matrixfunktion von $J$ ist selbst eine Diagonalmatrix und wird vermittelst $J$ Funktion ihres Index: Denn das Glied $F_{kk}(J)$ hängt nur von $J_{kk}$ ab, welches seinerseits $= kh +$ const ist. Habe ich also durch eine kanonische Transformation $F(p, q)$ in $F^*(J)$ transformiert, so ist hiermit $F$ auf die Form einer Diagonalmatrix gebracht und zugleich komponentenweise bestimmt. Man hat also zu hoffen, hier eine Lösungsmethode des Hauptachsenproblems der Quantenmechanik zu finden, die dem Epstein-Schwarzschildschen Verfahren völlig entspricht.

Die zweite kanonische Gleichung:

$$\dot{w} = \frac{\partial H}{\partial J} = \nu_{\text{klass}}, \quad (7\,b)$$

ergibt nun nicht, wie man entsprechend (6) erwartet, die Bohrschen

Sprungfrequenzen, sondern eine Diagonalmatrix mit den klassischen[1]) Umlauffrequenzen. Zunächst erscheint dies als ein Widerspruch zu (6), war es doch gerade der Gedanke Heisenbergs, von vornherein mit seinem Ansatz nur eine Theorie der Übergangsgrößen zu entwickeln, in welcher von den Bahngrößen zu sprechen gar keinen Sinn hatte. Indes zeigt es sich, daß das Auftreten der Umlauffrequenzen an dieser Stelle durchaus konsequent ist, und es ist zu hoffen, bei dieser Gelegenheit der immer noch ganz dunklen Frage der „Kinematik" näherzukommen.

Betrachten wir nämlich den zeitlichen Differentialquotienten der $E$-Funktion:

$$\frac{d}{dt} E(q) = \frac{\dot q}{1!} + \frac{\dot q q + q \dot q}{2!} + \frac{\dot q q^2 + q \dot q q + q^2 \dot q}{3!} + \frac{\dot q q^3 + q \dot q q^2 + q^2 \dot q q + q^3 \dot q}{4!} + \cdots$$

$$= \dot q \left[E(q) - 1\right] q^{-1} + q \dot q \left[E(q) - 1 - \frac{q}{1!}\right] q^{-2} + q^2 \dot q \left[E(q) - 1 - \frac{q}{1!} - \frac{q^2}{2!}\right] q^{-3} \cdots$$

Das sind Integrale in der Darstellung (5). Man erhält:

$$\frac{d}{dt} E(q) = \frac{i}{h} \int (\dot q E(q) - E(q) \dot q)\, \partial p,$$

Diese Gleichung (sie ist sehr kennzeichnend für die Ungültigkeit der Regeln für die „mittelbare" Differentiation) läßt sich ohne weiteres verallgemeinern:

$$\frac{d}{dt} E(inq) = \frac{i}{h} \int (\dot q E(inq) - E(inq) \dot q)\, \partial p$$

oder nach (4), da einzig $\dot q$ von $p$ abhängt:

$$= E(inq) \frac{i}{h} \int (\dot q (p + nh) - \dot q(p))\, \partial p,$$

$$\frac{d}{dt} E(inq) = E(inq) \cdot \frac{i}{h} \int_p^{p+nh} \dot q\, dp. \qquad (8)$$

---

[1]) Man beachte jedoch: $H(J)$ ist im allgemeinen nicht die klassische Energiefunktion.

Nehmen wir an, daß diese Relation auch für Winkelvariable ihre Gültigkeit behält, wobei also $\dot{q}$ zu ersetzen ist, gemäß (7 b), durch $\dot{w} = \frac{\partial H}{\partial J} = \nu_k$, so erhalten wir:

$$\frac{d}{dt} E(i n w) = E(i n w) \frac{i}{h} \int_{J}^{J+nh} \nu_{kl}(J)\, dJ, \tag{9}$$

also die Kramerssche Integralmittelwertdarstellung der Sprungfrequenzen. Wir hätten zwar dies Resultat unmittelbar herleiten können [1]) unter Benutzung der bekannten aus den kanonischen Gleichungen folgenden Darstellung für die zeitliche Ableitung einer Matrix:

$$\frac{h}{i} \dot{E} = HE - EH.$$

Aber erst auf dem eingeschlagenen Wege ist es uns verständlich, daß es nicht nur keinen Widerspruch bedeutet, sondern vielmehr ganz konsequent ist, daß man für die $\dot{w}$ in (7 b) die Umlauf- und nicht die Sprungfrequenzen erhält. Wir sehen also, Heisenbergs Idee einer Theorie, die als Frequenzen nur die „beobachtbaren" Sprungfrequenzen enthält, ist in diesem engen Sinne nicht durchführbar. Die Umlauffrequenzen sind ebenfalls als ein folgerichtiges Glied in seiner Theorie enthalten, und zwar erscheinen — und das halte ich für das Wesentliche — hier beide Größen als verschiedene Erscheinungsformen einer und derselben Sache in einer dem theoretischen Formalismus eigentümlichen Weise miteinander verknüpft, deren inhaltliche Bedeutung allerdings immer noch völlig unverständlich bleibt.

§ 4. Die Jacobischen Transformationen der Quantenmechanik. Nachdem gezeigt ist, daß die zyklischen Koordinaten dem Formalismus der Quantenmechanik trotz ihrer zunächst paradoxen Eigenschaften sinngemäß eingeordnet werden können, wird man zu versuchen haben, die Transformation auf Winkelvariable zu vollziehen, denn, wie wir bereits bemerkten, mit der Darstellung der Energie $H$ als Funktion der Indexmatrizen $J$ der Winkelimpulse ist $H$ als Funktion seiner Indizes gewonnen und somit das quantenmechanische Hauptachsenproblem gelöst.

Man hat sich zu diesem Zwecke kanonischer Transformationen zu bedienen, d. h. solcher Transformationen, denen gegenüber

$$pq - qp = \frac{h}{i} \cdot 1 \tag{10}$$

---

[1]) So machte bereits Dirac [l. c. [5])] auf den Dualismus der beiden Frequenzen aufmerksam, ohne ihn jedoch aufzuklären.

eine Invariante ist. Born, Heisenberg, Jordan [l. c. [3])] vermuten als allgemeinste Darstellung derselben die Transformationen [1]):

$$\left.\begin{aligned} P &= S p S^{-1}, \\ Q &= S q S^{-1}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Ausführung dieser Transformationen ist auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten gestoßen; sie bestehen vor allem darin, daß man mit den hier auftretenden reziproken Matrizen $S^{-1}$ nicht rechnen kann. Nur in einem wichtigen Falle hat sich diese Schwierigkeit umgehen lassen: Erzeugt $S$ eine infinitesimale kanonische Transformation, ist also

$$S = 1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \cdots, \tag{12a}$$

so läßt sich die reziproke Matrix ohne weiteres bilden:

$$S^{-1} = 1 - \lambda S_1 + \lambda^2 (S_1^2 - S_2) + \cdots \tag{12b}$$

Diese Transformationen lassen sich ausführen. Ihre Anwendung finden sie in dem von Born, Heisenberg und Jordan entwickelten Störungsverfahren, wo sie in unmittelbarer Analogie zur klassischen Störungstheorie die Lösung des Hauptachsenproblems herbeiführen.

In dieser Beschränkung auf infinitesimale Transformationen ist es begründet, daß man gegenwärtig zwar in der Lage ist, sehr komplizierte Störungsprobleme zu behandeln — vorausgesetzt, daß man bereits ein ungestörtes Ausgangssystem berechnet hat —, daß aber gerade die Behandlung der ungestörten Systeme noch auf ungeheure Schwierigkeiten stößt, und infolgedessen vorläufig die schönen Störungsmethoden ganz brachliegen [2]).

Es zeigt sich aber, daß die Analogie zur Jacobischen Transformationstheorie wesentlich enger ist, als man ursprünglich vermutet hat.

Wir behaupten folgenden Satz:

Sei $S(q, P)$ eine willkürliche Funktion ihrer Argumente, so ist durch

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{\partial S}{\partial q}, \\ Q &= \frac{\partial S}{\partial P} \end{aligned}\right\} \tag{13a}$$

---

[1]) Siehe auch W. Heisenberg, Mathem. Ann. **95**, 683, 1926.

[2]) In einer kürzlich erschienenen Arbeit (ZS. f. Phys. **36**, 336, 1926) hat Pauli, sowie etwa gleichzeitig Dirac [l. c. [5])], das ungestörte Zweikörperproblem (Wasserstoffatom) behandelt. Charakteristischerweise ist ihnen aber nicht die Berechnung der Intensitäten gelungen, so daß man ihre Lösungen nicht zum Ausgangspunkt von Störungsrechnungen benutzen kann.

eine Transformation definiert, welche die Bilinearform

$$pq - qp$$

invariant läßt. Hierbei ist als Differentialquotient die „Differentiation zweiter Art“ $\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_{ik} = \sum_{l,m} \frac{\partial S_{lm}}{\partial q_{ki}} \delta_{ml}$ gemeint.

Der Beweis ist ganz elementar: Ist $S = S(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, so verifiziert man ohne weiteres die Identität[1]:

$$\sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial S}{\partial x_k} x_k - x_k \frac{\partial S}{\partial x_k}\right) = 0. \tag{14}$$

Ist $n = 2$, $x_1 = q$, $x_2 = p$, so erhält man:

$$\frac{\partial S}{\partial q} q - q \frac{\partial S}{\partial q} = p \frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} p.$$

Bei der behaupteten Transformation (13a) ist also

$$pq - qp = PQ - QP.$$

Entsprechend erhält man für $S = S(p, P)$ die Identität:

$$p \frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} p = -\left(P \frac{\partial S}{\partial P} - \frac{\partial S}{\partial P} P\right).$$

Soll dies zur Invarianz $pq - qp = PQ - QP$ führen, so ist zu setzen:

$$\left.\begin{aligned} q &= \frac{\partial S}{\partial p}, \\ Q &= -\frac{\partial S}{\partial P}, \end{aligned}\right\} \tag{13 b}$$

und entsprechend erhält man noch zwei weitere Transformationsformen, wie bei dem Theorem von Jacobi.

Hat man eine allgemeine Punkttransformation, d. h. ist in (13a) $S$ linear in $P$, so stimmt die Differentiation mit der gewöhnlichen überein. Sämtliche klassische Punkttransformationen sind also auch in der Quantenmechanik anwendbar.

Hat man mehr als einen Freiheitsgrad, so erscheint diese Beweisführung in Frage gestellt, denn aus (14) folgt nur die Invarianz der Summe:

$$\sum_k (p_k q_k - q_k p_k),$$

---

[1]) Siehe Born und Jordan, l. c., Gleichung (23).

nicht die der einzelnen Summanden. Hat man indes, wie es bei einem durch Separation zu lösenden Problem stets der Fall ist:

$$S = \sum_k S_k(P_k, q_k),$$

so läßt sich der Beweis übertragen, und indem man beachtet, daß $p_i$ und $q_i$ allein von $P_i$ und $Q_i$ abhängen, verifiziert man leicht auch die Invarianz der übrigen Vertauschungsrelationen:

$$p_i p_k - p_k p_i = q_i p_k - q_k q_i = p_i q_k - q_k p_i = 0 \quad \text{für} \quad i \neq k.$$

Wir geben einige Beispiele:

1. Harmonischer Oszillator: $H = \frac{1}{2} p^2 + \frac{\nu_0^2}{2} q^2$. An Stelle der bekannten Poincaréschen Transformation tritt[1]):

$$\left.\begin{aligned} p &= \sqrt{\frac{\nu_0}{2}}\,(\sqrt{J}E + E^{-1}\sqrt{J}), \\ q &= \frac{1}{i\sqrt{2\nu_0}}\,(\sqrt{J}E - E^{-1}\sqrt{J}). \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Das ist eine kanonische Transformation, denn man erhält unter Berücksichtigung von (4a):

$$i(pq - qp) = E^{-1}JE - J = J + h - J.$$

Die Energie transformiert sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned} H = \frac{1}{2}(p^2 + \nu_0^2 q^2) &= \frac{\nu_0}{4}\left[\sqrt{J}E\sqrt{J}E + E^{-1}\sqrt{J}E^{-1}\sqrt{J} + J + E^{-1}JE\right] \\ &\quad - \frac{\nu_0}{4}\left[\sqrt{J}E\sqrt{J}E + E^{-1}\sqrt{J}E^{-1}\sqrt{J} - J - E^{-1}JE\right] \\ &= \frac{\nu_0}{2}(J + E^{-1}JE) = \frac{\nu_0}{2}(2J + h) = \nu_0\left(J + \frac{h}{2}\right). \end{aligned}$$

Wir erhalten also das bekannte Heisenbergsche Ergebnis und zugleich in (15) die zugehörigen Intensitäten.

Die Transformation (15) läßt sich aus drei kanonischen Transformationen zusammensetzen mit den Erzeugenden

$$S_1 = i\left(\frac{q_1^2}{2} - q_1 p\sqrt{\frac{2}{\nu_0}} + p^2\frac{1}{2\nu_0}\right),$$

$$S_2 = \frac{1}{2} p_1 q_2 p_1 q_2 \quad \text{und} \quad S_3 = E(iw)\cdot p_2.$$

[1]) Wir bezeichnen $E^n(iw)$ kurz mit $E^n$. Es haben nur die Potenzen von $E$ mit ganzzahligem Exponenten $\gtreqless 0$ die Bedeutung von Matrizen. Dagegen lassen sich mit der Indexmatrix $J$ sämtliche Operationen ausführen. Es ist $f_{kk}(J) = f(J_{kk}) = f(kh + \text{const})$.

Eine einzige Erzeugende für die ganze Transformation läßt sich mit den bisher entwickelten formalen Mitteln nicht angeben.

2. Rotator: $H = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2)$, außerdem $x^2 + y^2 = a^2$. Hier benutze man als kanonische[1]) Transformation:

$$x = \frac{a}{2}(E + E^{-1}), \qquad y = \frac{a}{2i}(E - E^{-1}),$$

$$p_x = \frac{i}{2a}(JE - E^{-1}J), \quad p_y = \frac{1}{2a}(JE + E^{-1}J).$$

Man erhält:

$$\begin{aligned} H = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2) &= \frac{1}{8a^2}[-JEJE - E^{-1}JE^{-1}J + J^2 + E^{-1}J^2E \\ &\qquad + JEJE + E^{-1}JE^{-1}J + J^2 + E^{-1}J^2E], \\ &= \frac{1}{4a^2}[J^2 + E^{-1}J^2E], \\ &= \frac{1}{4a^2}[J^2 + (J + h)^2], \\ &= \frac{1}{2a^2}\left[J(J + h) + \frac{h^2}{2}\right]. \end{aligned}$$

Die nächstliegende Aufgabe wäre die Entwicklung einer Methode analog der von Epstein, diejenige Erzeugende $S$ aufzusuchen, welche in jedem Falle die gewünschte Transformation auf Winkelvariable ausführt, und der Nachweis ihrer Eindeutigkeit. Man bemerkt sogleich, daß die rechnerische Bestimmung dieser Transformationen aus ihren Erzeugenden eine wesentlich weitere Ausbildung des Matrizenkalküls — vor allem der inversen Prozesse — erfordern würde, als sie bisher geschehen ist[2]). In Hinsicht darauf, daß es inzwischen Schrödinger gelungen ist[3]), mit Hilfe seiner Eigenwerttheorie die Matrizenmechanik auf weitentwickelte analytische Disziplinen zurückzuführen, erscheint es vorläufig nicht angebracht, eine Weitergestaltung der mathematischen Hilfsmittel zu versuchen, solange begründete Hoffnung besteht, mit der bereits vorhandenen Mathematik auszukommen.

---

[1]) Hier ist $p_x x - x p_x + p_y y - y p_y = \frac{h}{2\pi i} 1$ zu verlangen, vgl. L. Brillouin, C. R. **182**, 374, Februar 1926.

[2]) Vgl. z. B. die einfache Transformation des Oszillators, die aus diesem Grunde nicht aus einer einzigen Erzeugenden, sondern aus drei aufeinanderfolgenden zusammengesetzt werden mußte.

[3]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 1926.

Nachschrift. Nach Abschluß dieser Arbeit erfahre ich von Herrn G. Wentzel, daß ihm in einer bald erscheinenden Arbeit eine Übertragung der Sommerfeldschen Methode der komplexen Integration gelungen ist. Somit ist zum Teil das oben skizzierte Programm bereits verwirklicht. Das Verfahren von Wentzel beruht jedoch gerade auf einer Elimination der Erzeugenden der Transformation und führt infolgedessen nicht zu einer expliziten Darstellung der kanonischen Transformation und somit auch nicht zu den Intensitäten. Insofern hielt ich es nicht für überflüssig, auf die oben entwickelten Transformationen aufmerksam zu machen, da sie die vollständige Lösung, Eigenwerte und Intensitäten herbeiführen.

Stuttgart, Physik. Institut der Techn. Hochschule, 19. Mai 1926.

# Zur Frage der atomaren Schwingungsfrequenzen.

Von H. Sirk in Wien.

(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

Herr Rawlins hat auf die Wichtigkeit der Anwendung einer vom Verfasser angegebenen Beziehung auf Elemente von möglichst tiefer Schmelztemperatur hingewiesen. Die dazu noch fehlenden Experimentaldaten werden besprochen.

Herr Rawlins[1]) bemerkt bezüglich des von mir gegebenen Kriteriums[2]) für die Gültigkeit von Grüneisens Vorstellungen über die Festkörper bis zur Schmelztemperatur hinauf, daß dessen Anwendung auf Elemente von möglichst niedriger Schmelztemperatur $T$ eine weitere Aufklärung der behandelten Fragen erwarten läßt.

Vorläufig liegen die zur Anwendung nötigen Experimentaldaten (Grüneisens $\gamma$, Ausdehnungskoeffizient $\alpha$, Kompressibilität $\varkappa$, $dT/dp$, Verhältnis des Oberflächenabstandes benachbarter Atome zum Abstand ihrer Mittelpunkte $\varrho$) meines Wissens nur beim Blei ($T = 600^0$ abs.) vor, das in der erwähnten Arbeit behandelt wurde. Beim Quecksilber ($T = 234^0$ abs.), dessen $dT/dp$ von Tammann gemessen wurde, fehlt die Kompressibilität für das feste Metall, durch die dann auch Grüneisens $\gamma$ berechnet werden könnte. Außerdem ist zu beachten, daß Grüneisens Vorstellungen für kubische Gitter entwickelt wurden, das Gitter des festen Quecksilbers aber nach den vorliegenden Röntgenuntersuchungen[3]) nicht kubisch zu sein scheint. Deswegen wäre auch eine Angabe des $\varrho$, die Eucken[4]) unter Voraussetzung eines kubischen Gitters gibt, unsicher. Beim Argon hingegen mit seinem noch tieferen $T = 84^0$ abs. ist, wie Simon und v. Simson[5]) röntgenspektroskopisch gefunden haben, das Gitter, aus dessen Vermessungen $\varrho$ berechnet werden kann, flächenzentriert kubisch. Grüneisens $\gamma$ und $\varkappa$ wurde von diesen Forschern (l. c.) näherungsweise berechnet. Es fehlt aber noch der Ausdehnungskoeffizient des festen Argons. Dann könnte $dT/dp$ aus der Schmelzwärme berechnet werden, und alle Daten zur Anwendung des Kriteriums wären gegeben.

Institut für theoretische Physik an der Universität Wien.

[1]) ZS. f. Phys. **36**, 400, 1926.

[2]) Ebenda **33**, 894, 1925.

[3]) Bezüglich zweier widersprechender Angaben über die Gitterstruktur siehe Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, S. 292.

[4]) Grundriß der physikalischen Chemie, S. 342.

[5]) ZS. f. Phys. **25**, 160, 1924.



# Autorenregister.



Physics

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

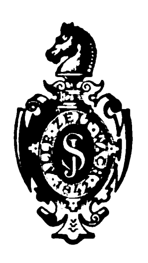
**KARL SCHEEL**

SIEBENUNDDREISSIGSTER **BAND**

ERSTES UND ZWEITES HEFT

MIT 32 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 22. MAI 1926)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1926

Die
**Zeitschrift für Physik**
**erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden.**

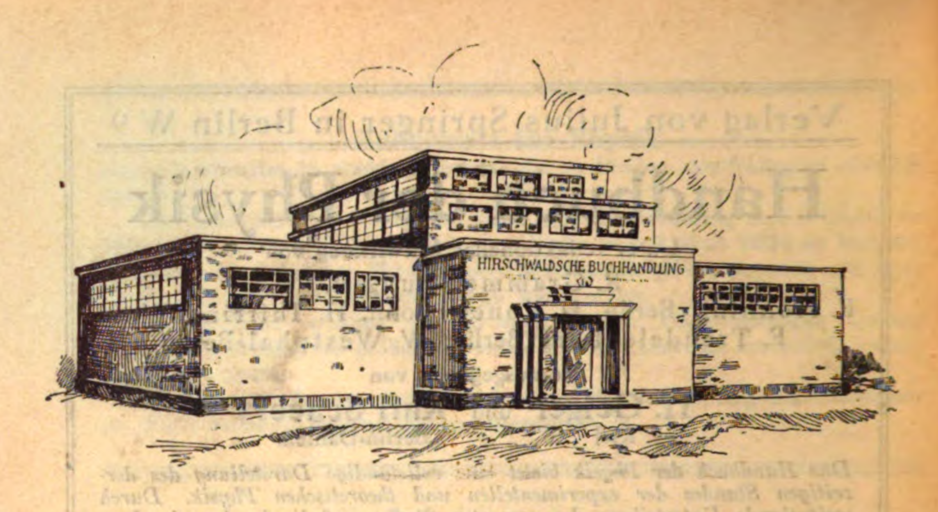
**Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24 zu beziehen. Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft haben Anspruch auf einen Vorzugspreis bei unmittelbarem Bezuge vom Verlage.**

**Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.**

**Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

**37. Band.** **1./2. Heft.**

# Inhalt.




# HIRSCHWALD=BÜCHERHAUS AUF DER GESOLEI

## DÜSSELDORF MAI=OKTOBER 1926

Auf der „Großen Ausstellung für Gesundheitspflege, soziale Fürsorge und Leibesübungen" („Gesolei") stellt die Hirschwaldsche Buchhandlung in Berlin NW 7, Unter den Linden 68, die gesamte wissenschaftliche Literatur aus den Gebieten der Medizin und Natur=wissenschaften aus. Das Hirschwald=Bücherhaus enthält folgende Abteilungen: eine Ausstellung der deutschen und ausländischen Literatur, geordnet nach Fachgebieten, eine Ausstellung großer wissenschaftlicher Verleger, getrennt nach Firmen, eine Ausstellung seltener alter Drucke zur Geschichte der Medizin und Naturwissen=schaften, ferner einen Lesesaal, in dem alle wichtigen Zeitschriften ausliegen.

* *

Hierzu eine Beilage vom Verlag Julius Springer in Berlin W 9.

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.=Ges., Braunschweig.

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON

**KARL SCHEEL**

SIEBENUNDDREISSIGSTER BAND
ZWÖLFTES HEFT
MIT 16 TEXTFIGUREN
(ABGESCHLOSSEN AM 10. JULI 1926)




VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1926

Die **Zeitschrift für Physik**

erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu $1^1/_2$ Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn **Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.**

**37. Band.** # Inhalt. **12. Heft.**

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig

